Cornel Bodea

# Tratat de biochimie vegetală

## Partea I fitochimie

VOL. III

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

# Tratat de biochimie vegetală

## Partea I. Fitochimie

vol. III

de

Cornel Bodea

IN COLABORARE CU:

Valer Fărcăşan Elena Nicoară Horia Sluşanschi

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

1966

Scanned with OKEN Scanner

# TABLA DE MATERII


Pag.

Cap. XVIII **Cauciuc şi gută (gutapercă, balată)** . . . . . 2015

Proprietăţi fizice . . . . . 2017
Proprietăţi chimice . . . . . 2018
Constituţie şi structură . . . . . 2019
Principii de extragere, identificare şi dozare . . . . . 2021
Utilizări practice . . . . . 2022

Cap. XIX **Amine, betaine şi amide** . . . . . .

Amine . . . . . 2023
Amine simple . . . . . 2023
Amine ce conţin în moleculă şi alte funcţiuni . . . . . 2034
Betaine . . . . . 2062
Amide . . . . . 2067

Cap. XX **Alcaloizi** . . . . . 2085

Proprietăţi fizice şi chimice generale. . . . . 2085
Răspîndire . . . . . 2089
Clasificare . . . . . 2091
Alcaloizi cu nucleu pirolidinic . . . . . 2092
Alcaloizi cu nucleu piperidinic şi piridinic . . . . . 2095
Derivaţi N-monosubstituiţi ai piperidinei . . . . . 2095
Derivaţi α-monosubstituiţi ai piperidinei . . . . . 2096
Derivaţi β-monosubstituiţi ai piperidinei . . . . . 2099
Derivaţi α, α′-disubstituiţi ai piperidinei . . . . . 2100
Alţi derivaţi di- şi trisubstituiţi ai piperidinei . . . . . 2102
Alcaloizi cu nucleu piridinic . . . . . 2103
Alcaloizi cu nuclee pirolidinice, pirolice, piperidinice sau pridinice legate direct sau printr-o catenă . . . . . 2130
Alcaloizi cu nucleu tropanic . . . . . 2140
Alcaloizi cu nucleu chinolinic . . . . . 2168
Alcaloizi conţinînd doar heterociclul chinolinic . . . . . 2168
Alcaloizi conţinînd şi un al doilea heterociclu . . . . . 2169
Alcaloizi acridinici . . . . . 2172
Alcaloizi furo-chinolinici . . . . . 2173
Alte tipuri de alcaloizi cu nucleu chinolinic . . . . . 2174
Alcaloizi cu nucleu izochinolinic . . . . . 2214
Alcaloizi cu nucleu chinolizidinic . . . . . 2304


Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Alcaloizi de tipul protopinei . . . . . 2374
Alcaloizi cu nucleu indolic . . . . . 2375
Derivaţi ai indolului . . . . . 2380
Cu indolul necondensat cu alte cicluri . . . . . 2380
Cu indolul condensat cu alte cicluri . . . . . 2382
Derivaţi ai oxindolului şi indoxilului . . . . . 2406
Derivaţi ai indoxilului . . . . . 2578
Alcaloizi cu nucleu pirolizidinic . . . . . 2578
Alcaloizi cu nucleu indolizidinic . . . . . 2612
Alcaloizi cu nucleu imidazolic . . . . . 2618
Alcaloizi cu nucleu chinazolinic . . . . . 2654
Alcaloizi cu nucleu oxazolic . . . . . 2666
Alcaloizi de tipul galantaminei . . . . . 2666
Alcaloizi cu nucleu steroidic . . . . . 2672
Alcaloizi terpenoidici . . . . . 2696
Principii de izolare, identificare şi dozare . . . . . 2726
Importanţă fiziologică . . . . . 2727
Utilizări practice . . . . . 2728

Cap. XXI **Nitro- şi nitrozoderivaţi vegetali** . . . . . 2729

Cap. XXII **Substanţe antibiotice din plante superioare. Fitonicide** . . . . . 2732

Principii de identificare, izolare şi determinare . . . . . 2741
Rol fiziologic . . . . . 2741
Importanţă practică . . . . . 2741

Cap. XXIII **Insecticide vegetale** . . . . . 2742

Principii de izolare şi determinare . . . . . 2760
Importanţă fiziologică . . . . . 2761
Importanţă practică . . . . . 2761
**Index alfabetic de substanţe** . . . . . 2763

Capitolul XVIII

# CAUCIUC ŞI GUTĂ

(gutapercă, balată)

În sucul lăptos, numit latex, localizat în anumite celule sau vase din numeroase plante se găsesc frecvent, sub formă de particule de dimensiuni diferite, politerpeni ce corespund formulei brute $(C_5H_8)_n$. După proprietăţile şi structura lor diferită ei poartă denumirea de cauciuc sau gută. Aceasta din urmă, impurificată cu alte substanţe, poartă numele comercial de gutapercă sau balată. Ambii politerpeni reprezintă produşi de polimerizare a izoprenului, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, ei sînt deci poliizopreni sau polipreni.

Latexul este un sistem polidispers, care conţine pe lîngă poliizopreni : proteide, gliceride, fosfolipide, glucide, aminoacizi, ceruri, săruri şi alte substanţe (A.I. Mc Mullen, 1960 ; W. A. Southorn, 1962). Cantitatea poliizoprenilor din latex este de cele mai multe ori foarte mică sau mică ; numai plante din anumite familii conţin latex bogat în poliizopreni.

Diametrul particulelor de cauciuc, gută şi alte substanţe suspendate în latex variază între 0,01 şi 50 $\mu$ (S. B. Hendricks şi colab., 1945). Forma particulelor este de cele mai multe ori sferică, după cum au arătat cercetări cu microscopul electronic (Th. G. F. Schoon, 1958), dar se întîlnesc şi particule cu formă de pară sau bastonaşe. Particulele de cauciuc şi gută se menţin în latex în dispersie coloidă sau ca suspensii datorită unui strat înconjurător de proteide, ce îndeplinesc rolul de coloid protector şi imprimă particulelor o sarcină electrică negativă. Datorită acestei sarcini particulele de cauciuc şi gută migrează în cîmpul electric spre anod. Dacă se acidulează latexul particulele de cauciuc sau guta precipită la pH 4,8, punctul izoelectric al proteidei protectoare. La pH 3 latexul devine din nou stabil, particulele migrează de data aceasta la electroforeză spre catod, ceea ce dovedeşte că ele au acum o sarcină pozitivă.

Izolat din plante, latexul are în general stabilitate mică, coagulînd spontan mai repede sau mai tîrziu. Stabilitatea latexului proaspăt depinde în mare parte de conţinutul în ioni de $Mg^{2+}$ şi $PO_4^{3-}$ (M. W. Philpott şi D. B. Westagarth, 1953). Coagularea latexului poate fi împiedicată prin amoniac, care solvă particulele de dimensiuni mai mari, numite lutoide.

Scanned with OKEN Scanner

Mai bogat în poliizopreni este latexul unor plante ce cresc îndeosebi în regiunile tropicale şi subtropicale şi numai în unele cazuri în regiuni temperate. Latexul bogat în poliizopreni se găseşte localizat în trunchi, în rădăcini, în frunze sau în ramuri. Latexul unei plante conţine fie cauciuc, fie gută. Numai în latexul de *Achras sapota* s-a constatat prezenţa simultană de cauciuc şi gută (W. Schlesinger şi H. M. Leper, 1951).

Latexul plantelor sărace în poliizopreni conţine mai puţin de 1%, cel al plantelor bogate 20—40% cauciuc sau gută. Plantele bogate în poliizopreni aparţin familiilor *Euphorbiaceae*, *Apocynaceae*, *Urticaceae*, *Asclepiadaceae*, *Moraceae*, *Compositae*, *Sapotaceae*, *Musaceae*, *Convolvulaceae*, *Menispermaceae*, *Loranthaceae* şi *Celastraceae*.

Conţinutul în poliizopreni al plantelor mai bogate în cauciuc şi gută din regiunile tropicale şi subtropicale a fost stabilit prin numeroase analize sistematice (T. F. Buchrer şi L. Benson, 1945, S. B. Hendricks şi colab., 1946; H. Barron, 1948 etc.). În tabela 48 sînt indicate plantele cu conţinut ridicat în poliizopreni. Dintre acestea au importanţă economică pentru extragerea pe cale industrială a cauciucului şi gutei: *Hevea brasiliensis*, *Parthenium argentatum*, *Taraxacum* dif. specii, *Solidago* dif. specii, *Palaquium oblongifolium* şi *Payena leerii*.

*Tabela 48*

**Plante bogate în cauciuc şi gută (în ordine alfabetică)**

| Denumirea plantei | Cauciuc sau gută | Originară din |
|---|---|---|
| *Asclepias erosa* şi *syriaca* | cauciuc | S.U.A. |
| *Castiloa ulei* | „ | S.U.A. şi America Centrală |
| *Cryptostegia grandiflora* | „ | Madagascar |
| *Dichopsis polyantha* şi *pustulata* | gută | Asia sud-estică |
| *Eucommia ulmoides* | „ | Asia sud-estică |
| *Ficus elastica* | cauciuc | Asia răsăriteană |
| *Funtumia elastica* | „ | Africa |
| *Hevea brasiliensis* | „ | Brazilia şi Peru |
| *Hancornia speciosa* | „ | Brazilia |
| *Jatropha* dif. specii | „ | America Centrală |
| *Kicksia elastica* | „ | Africa |
| *Landolphia* dif. specii | „ | Africa |
| *Manihot dichatonia* şi *glaziovii* | „ | Brazilia şi Peru |
| *Mimusops balata* şi *globosa* | gută | America de Sud (partea nordică) |
| *Palaquium oblongifolium* | „ | Asia sud-estică |
| *Parthenium argentatum* | cauciuc | Mexic şi Texas |
| *Payena leerii* | gută | Asia sud-estică |
| *Sapodilla* dif. specii | cauciuc | Mexic |
| *Scorzomera tausaghyz* | „ | U.R.S.S. (R.S.S. Kazahă) |
| *Solidago* dif. specii | „ | S.U.A. |
| *Taraxacum koksaghyz*, *krimsaghyz* şi *megallorhizon* | „ | U.R.S.S. (Crimeea, Asia centrală, R.P. Mongolă) |

Mai jos este dată compoziţia latexului proaspăt de *Hevea brasiliensis*, cea mai importantă plantă de cauciuc (după R.F.A. Altman, 1941, 1946):

| | % |
|---|---|
| A. *Dispersoide* | |
| Cauciuc | 36,90 |
| Proteide | 1,03 |
| Gliceride, lipide complexe, glicerol, acizi graşi, subst. minerale în urme (toate solubile în eter) | 0,9—1,1 |
| Amine, amide, aminoacizi, subst. minerale (toate solubile în apă) | 2,20 |
| B. *Precipitate* | |
| Proteide, steroide, fosfaţi şi puţin cauciuc | 0,40 |
| C. *Apă* | restul pînă la 100% |

Latexul conţine şi o serie de enzime (L. N. S. Haan-Homans, 1950, D. M. Mikhlin şi colab., 1951, 1953; S. L. Cheah, 1951).

Compoziţia chimică a latexului poate fi modificată prin administrarea de îngrăşăminte chimice potrivite (P. M. Baranovskii, 1941; J. Mitchell, 1944; A. F. Calinkevici, 1951; L. A. Liukova, 1952) şi prin tratamente cu stimulatori de creştere (L. K. Wiersum, 1955).

Deoarece proprietăţile fizice şi chimice ale cauciucului şi gutei brute şi prelucrate sînt studiate mai pe larg — din cauza importanţei lor practice — de către chimia tehnologică, vor fi analizate în cele ce urmează numai principalele comportări fizice şi chimice ale poliizoprenilor nativi.

## PROPRIETĂŢI FIZICE

Particulele de cauciuc sau gută din latex au — după originea acestuia — consistenţa unor lichide vîscoase pînă la solide. Cu ajutorul microscopului electronic s-a putut constata că particulele de cauciuc din latex au un diametru între 0,01 şi 1,0 μ şi că macromoleculele sînt încolăcite şi de cele mai multe ori grupate în particule mai mari ce înglobează şi alte substanţe (S. B. Hendricks şi colab., 1941).

După precipitare din latex, cauciucul se prezintă ca o masă plastică ce poate fi extinsă reversibil, în timp ce guta este solidă şi numai puţin extensibilă la temperatura camerei. Încălzită la 50°C guta devine plastică şi extensibilă.

Cauciucul şi guta sînt insolubile în apă şi alcool. În acetonă se solvă numai unele fracţiuni cu greutate moleculară mică (J. W. Mecki şi colab., 1950). În benzen şi alte hidrocarburi cauciucul este parţial solubil; fracţiunea insolubilă suferă un fenomen de gomflare. Fracţiunea solubilă este numită de obicei „sol-cauciuc", cea insolubilă „gel-cauciuc" (R. Pummerer şi colab., 1927/1928). Conţinutul latexului proaspăt în „gel-cauciuc" este mic, dar sporeşte treptat în urma contactului latexului cu aerul (A.R.Kemp şi H. Peters, 1941). Spre deosebire de cauciuc, guta se solvă complet în benzen.

Greutăţile moleculare ale cauciucului din latexul proaspăt de *Hevea*, determinate prin metoda osmotică sau vîscozimetrică, au dat valori cuprinse între 200 000 şi 3 000 000, media fiind de aproximativ 1 000 000 (G. F. Bloomfield, 1951, 1954). Pentru cauciucul din *Parthenium argentatum* greutăţile moleculare determinate vîscozimetric au dat valori între 20 000 şi 210 000, cele mai ridicate fiind găsite la cauciucul din rădăcini (H. M. Benedict şi colab., 1950).

Greutăţile moleculare ale gutei sînt în general mai mici decît cele ale cauciucului, fiind cuprinse între 30 000 şi cîteva sute de mii (W.A. Gaspari, 1914; E. Wolff, 1940; H. Staudinger şi K. Fischer, 1941).

Spectrul în IR al cauciucului se diferenţiază de cel al gutei prin aceea că prezintă la 12 mμ o bandă de absorbţie mult mai pronunţată. Spectrele în IR permit astfel să se recunoască dacă poliizoprenii din latex aparţin tipului cauciuc sau guta (S. B. Hendricks şi colab., 1945; R. A. Saunders şi D. C. Smith, 1949).

Scanned with OKEN Scanner

## PROPRIETĂŢI CHIMICE

În contact cu oxigenul atmosferic cauciucul se autooxidează ca şi alte olefine. Se formează probabil mai întîi grupări hidroperoxidice la metilenii învecinaţi dublelor legături, ce se transformă apoi în grupări hidroxilice şi cetonice. Totodată au loc ruperi ale macromoleculelor. Aceste transformări sînt însoţite de importante modificări ale proprietăţilor fizice, cauciucul pierzînd tot mai mult din elasticitate şi devenind mai întîi lipicios şi în cele din urmă lichid. Se constată o sporire a fracţiunii „gel" şi o diminuare a fracţiunii „sol" (B. S. Das şi P. K. Choudhury, 1959). Autooxidarea are loc şi atunci cînd cauciucul se găseşte dizolvat într-un solvent ce absoarbe oxigen şi este favorizată de lumina ultravioletă şi de temperatură şi catalizată de ioni ai metalelor grele.

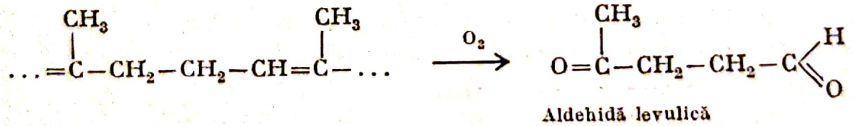
Supus distilării uscate cauciucul se depolimerizează treptat, dînd în cele din urmă izopren, ceea ce constituie o dovadă a structurii poliizoprenice (G. Williams, 1860; G. Bouchardt, 1879; V. N. Ipatiev, 1896). Guta se comportă analog.

Datorită dublelor legături etilenice din moleculă cauciucul şi guta dau reacţiile caracteristice olefinelor. Astfel, prin hidrogenarea catalitică a cauciucului se obţine un produs hidrogenat $(C_5H_{10})_n$, numit hidrocauciuc (R. Pummerer şi P. A. Burkhard, 1928; H. Staudinger şi W. Feisst, 1920). Hidrocauciucul obţinut prin hidrogenare la temperaturi joase se prezintă ca o masă semidură, elastică, cel obţinut la temperaturi mai ridicate ca o masă vîscoasă şi la temperaturi şi mai înalte ca un ulei, aceasta din cauză că hidrogenarea la temperaturi ridicate este însoţită de scindări ale macromoleculelor.

Produşii de clorurare ai cauciucului la temperatura camerei sînt solizi, cei obţinuţi prin clorurare la temperaturi ridicate sînt plastici.

Halogenurile metalice şi $PCl_3$ transformă cauciucul într-o masă dură, ce devine plastică la încălzire.

Prin acţiunea ozonului asupra cauciucului se formează o ozonidă ce dă la tratare cu apă aldehidă levulică (C. Harris, 1904/1905). Transformarea în aldehidă levulică se datoreşte scindării dublelor legături cu apariţia grupărilor carbonilice şi constituie o altă dovadă pentru structura poliizoprenică a cauciucului



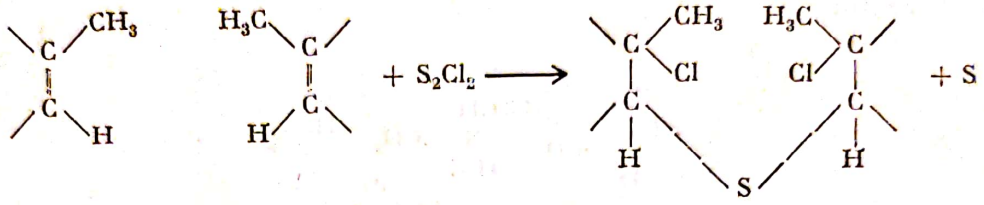

Aldehidă levulică

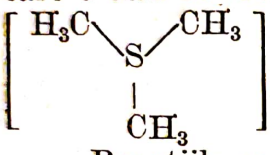
Guta reacţionează cu ozonul mult mai greu decît cauciucul (C. C. Davis şi J. T. Blake, 1937).

Prin tratarea cauciucului cu sulf la cald şi cu protoclorură de sulf, $S_2Cl_2$, la rece, se obţin importante modificări ale proprietăţilor fizice ale cauciucului, cum sînt scăderea plasticităţii şi a solubilităţii, mărirea rezistenţei la rupere, mărirea limitelor de elasticitate etc. (Ch. Goodyear, 1839;

A. Parkes, 1846). Tratamentul cu sulf, numit vulcanizarea cauciucului, a dobîndit o considerabilă importanță tehnică, proprietățile cauciucului vulcanizat fiind din punct de vedere practic superioare celor ale cauciucului nativ.

În cazul vulcanizării la rece cu $S_2Cl_2$ are loc o adiție la dublele legături cu participarea a cîte două duble legături, cu formarea unor legături C—S—C și punerea în libertate de sulf, reacția putînd fi formulată după K. H. Meyer și H. Mark (1928)



Legăturile C—S—C pot fi puse în evidență prin reacția de adiție pe care o dau cu iodura de metil pentru a forma iodura de trimetil-sulfoniu,  (K. H. Meyer și colab., 1935).

Reacțiile ce au loc în cazul vulcanizării la cald cu sulf sînt mai complicate, decurgînd neuniform. Între altele se formează și în acest caz legături C—S—C, după cum se constată prin reacția cu $JCH_3$.

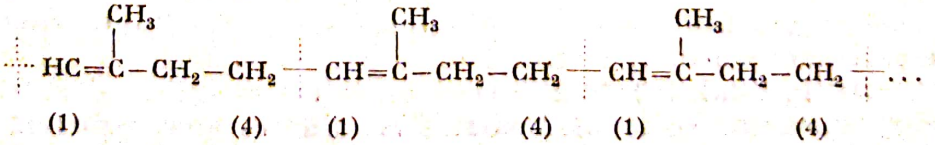
Sînt cunoscuți și folosiți în practică și alți vulcanizatori decît S și $S_2Cl_2$. În tehnică vulcanizarea este grăbită prin utilizarea unor acceleratori ai vulcanizării, cum sînt o serie de oxizi metalici și derivați organici.

Prin vulcanizarea cauciucului cu cantități mari de sulf se obține un material dur, numit ebonit.

Guta poate fi de asemenea vulcanizată. Cu cantități mici de sulf în prezență de acceleratori se obține un produs cristalin care devine elastic la temperaturi peste 35°C și revine prin răcire la forma inițială.

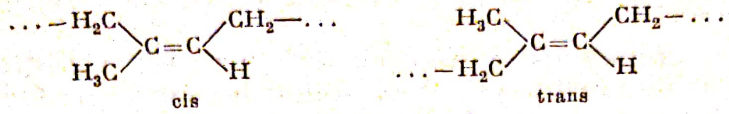
## CONSTITUȚIE ȘI STRUCTURĂ

Din proprietățile fizice și comportările chimice ale cauciucului și gutei s-a dedus că macromoleculele sînt formate din resturi de izopren unite între ele prin legături 1,4 (H. Staudinger și J. Fritschi, 1922), constituind lanțuri lungi ce pot fi reprezentate precum urmează

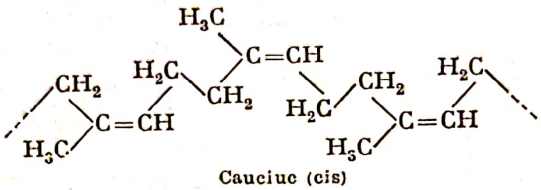


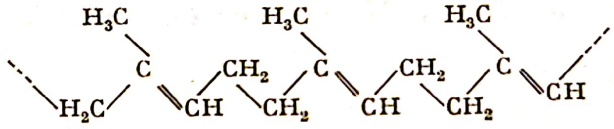
Mai tîrziu s-a demonstrat că în macromoleculele cauciucului există configurația cis, iar în cele ale gutei configurația trans (K. H. Meyer și

H. Mark, 1928 ; C. W. Bunn, 1942). De fapt configuraţia atomilor legaţi de dubla legătură poate fi




În consecinţă un fragment din macromolecula cauciucului şi a gutei se reprezintă astfel




Gradul de polimerizare a cauciucului variază în general între 3 000 şi 6 000, cel al gutei între 600 şi 1 200 unităţi izoprenice. În cauciucul întins macromoleculele au o lungime de aprox. 2μ, în cauciucul nativ ele sînt, după cum s-a amintit, încolăcite.

Configuraţia cauciucului a fost confirmată mai nou prin obţinerea pe cale sintetică a unui cis-poliizopren cu proprietăţi aproape identice cu cele ale cauciucului natural (E. E. Mc Sweeney şi E. L. Krapa, 1956).

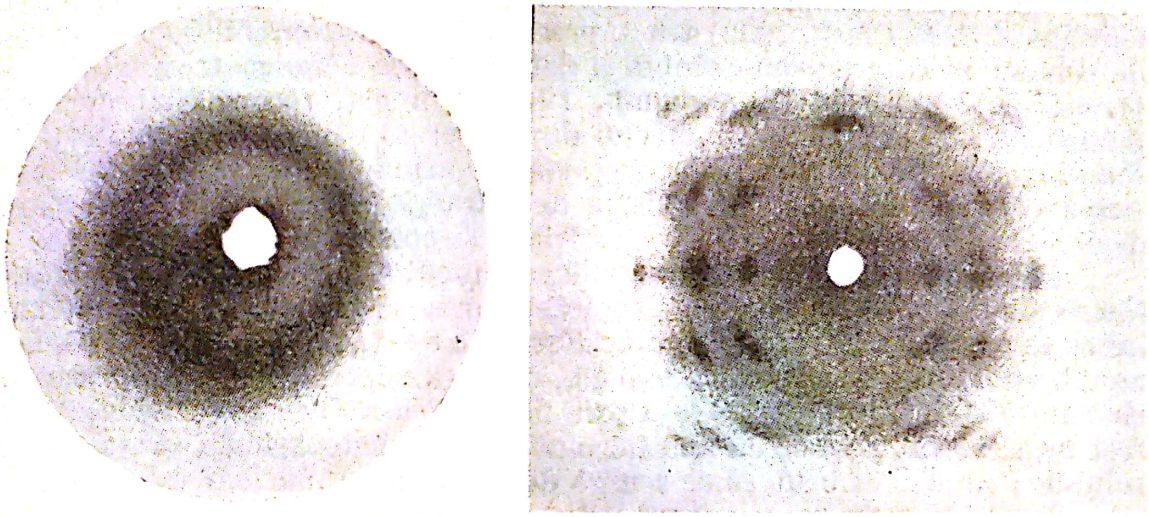
Analizele roentgenografice au arătat că cauciucul neîntins brut prezintă diagrame caracteristice stărilor amorfe (P. Scherrer, 1920), în schimb cele ale cauciucului întins sînt caracteristice pentru fibre orientate paralel (J. R. Katz, 1925 ; H. Mark şi colab., 1926, 1928), după cum se poate vedea din figura 1 a şi b (după K. H. Meyer şi H. Mark, 1953).

Transformarea structurii amorfe în structură orientată are loc treptat, pe măsură ce cauciucul este întins tot mai mult. În cauciucul întins se disting ca şi în cazul celulozei pe lîngă zone amorfe, zone orientate, cristalite, care se menţin în cauciucul zis „îngheţat", ce se obţine prin răcirea la temperaturi joase a cauciucului întins (L. Misch şi A. I. A. van der Wyk, 1940). Din analizele roentgenografice se mai poate deduce că în cauciucul întins există de-a lungul fibrei perioade de identitate de 8,1 Å, corespunzătoare la 2 resturi izoprenice.

În cantitate mică pare să existe structuri orientate şi în cauciucul brut neîntins, deoarece micile fracţiuni solubile în eter depun la răcirea unor soluţii eterice foarte diluate sub formă de agregate cristaline, care prezintă p.t. 10—11 °C şi indici de refracţie, $n_\varepsilon = 1{,}535$, $n_\omega = 1{,}563$ la — 5° (W. H. Smith şi colab., 1933/1934).

Modificările suferite de cauciucul natural prin întindere și alte tratamente au fost studiate și cu ajutorul rezonanței magnetice nucleare (A. Cohen-Harida și R. Gabillar, 1952 ; K. Oshima și H. Kusumoto, 1956 ; R. Tiudzio, 1958 ; M. V. Volkeștein și O. B. Ptințin, 1960 ș.a.).

„Gel-cauciucul" (v. p. 2017) conține cantități mici de oxigen, probabil sub formă de grupări hidroxilice ce se formează prin autooxidare. Solubilita-



*a* *b*

Fig. 1. — *a*. Roentgenograma cauciucului brut neîntins ; *b*. Roentgenogramа cauciucului brut întins

tea redusă a gel-cauciucului se explică prin stabilirea unor legături de hidrogen între grupele —OH ale lanțurilor învecinate cu formarea unor formații tridimensionale. Agenții solubilizanți ai „gel-cauciucului", cum sînt alcoolul butilic și aminele alifatice, scindează legăturile de hidrogen dintre lanțuri.

Cercetările roentgenografice executate cu guta au arătat existența unei structuri în fibre cu perioade de identitate de 4,8 Å, corespunzătoare la un rest de izopren (G. L. Clark, 1926 ; E. A. Hauser și colab., 1927 ; H. Hopff și G. v. Susich, 1930 ; G. A. Jeffrey, 1944). Guta se poate obține sub două forme cristaline, una $\alpha$, prin răcirea unei soluții de gută în eter de petrol sau prin răcirea înceată a gutei încălzită la 70—75 °C, și o formă $\beta$, prin răcirea bruscă a gutei încălzită la 70 °C.

Din sucul lăptos de *Manilkara sapota* se obține un material asemănător cu gutaperca, numit chicle, utilizat la fabricarea cauciucului de mestecat.

## PRINCIPII DE EXTRAGERE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Cauciucul și guta pot fi identificate în țesuturi vegetale din care au fost îndepărtate lipidele și rășinile, prin colorare cu coloranți ca sudan, alcanit etc. (R. T. Whittenberger, 1944 ; A. N. Shaternicova și I. V. Berg, 1947).

În vederea extragerii şi determinării cantitative materialul vegetal se tratează mai întîi cu apă sau cu $H_2SO_4$ diluat la cald pentru a îndepărta substanţele solubile în apă, respectiv în acizi diluaţi, se extrag apoi răşinile cu acetonă şi, în sfîrşit, cauciucul sau guta cu benzen (D. Spence şi M. L. Caldwell, 1933). În soluţia benzenică poliizoprenii pot fi dozaţi după una din următoarele metode : 1. evaporarea solventului şi cîntărirea reziduului, 2. precipitarea poliizoprenilor cu brom (C. O. Willits şi colab., 1946 ; W. J. Gowans şi F. E. Clark, 1952) sau 3. precipitarea poliizoprenilor cu un exces de solvent în care nu sînt solubili şi determinarea nefelometrică a concentraţiei (J. Bonner şi B. Arreguin, 1949). S-a mai recomandat dozarea poliizoprenilor cu ajutorul indicelui de refracţie în solvenţi potriviţi (R.J. Fanning şi N. Bekkedahl, 1951). Această din urmă metodă permite diferenţierea cauciucului de gută, indicele de refracţie al gutei fiind mai mare decît cel al cauciucului (S. B. Hendricks şi colab., 1946).

În scopul prelucrării industriale cauciucul se obţine din *Hevea brasiliensis* şi alţi arbori de cauciuc, prin încrestarea scoarţei şi culegerea latexului ce se scurge. Dintr-un arbore de *Hevea* de 8—14 ani se obţin, în medie, anual, 10 kg cauciuc. Din *Taraxacum*, unde cauciucul se găseşte în primul rînd în rădăcini, izolarea se face prin măcinarea rădăcinilor umede, ce au fost în prealabil extrase cu apă fierbinte pentru îndepărtarea substanţelor solubile ; cauciucul brut ce se scurge din materialul măcinat este prins în site plasate în agitatoare pentru a-l separa de alte substanţe însoţitoare. Se obţine 4—5% cauciuc calculat la rădăcini uscate.

Gutaperca şi balata se obţin prin încrestarea scoarţei sau din ramuri tinere şi frunze prin presare sau extragere cu solvenţi organici, ca benzen sau sulfură de carbon. Gutaperca şi balata conţin gută, răşini şi alte substanţe.

★

Cauciucul şi guta par să constituie reziduuri ale metabolismului care nu găsesc utilizare fiziologică.

## UTILIZĂRI PRACTICE

Cauciucul vulcanizat şi prelucrat este utilizat pe scară foarte mare pentru confecţionarea diferitelor obiecte şi piese prea bine cunoscute pentru ca o exemplificare să mai fie necesară.

Gutaperca şi balata vulcanizate sau prelucrate sînt folosite îndeosebi ca material izolator pentru cabluri, confecţionare de instrumente medicale, cuvete şi alte ustensile pentru ateliere fotografice, curele de transmisie, adaosuri la cauciuc etc. În aceleaşi scopuri serveşte şi ebonitul.

De asemenea au aplicaţii practice numeroşi derivaţi ai cauciucului, cunoscuţi sub diferite denumiri comerciale, ca de exemplu poliform, obţinut prin tratare cu $ZnCl_2$, utilizat ca material termoplastic, produşi de clorurare numiţi tornesit, pergut, tegofan, alopren, dartex etc., folosiţi în industria lacurilor şi altele.

În timpurile mai noi importanţa practică a politerpenilor naturali a scăzut mult în urma fabricării pe scară industrială a cauciucului şi altor materiale asemănătoare sintetice.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XIX

# AMINE, BETAINE ŞI AMIDE

În capitolul de faţă sînt cuprinse aminele, betainele şi amidele de origine vegetală. Cîteva din aceste substanţe — strîns legate de anumite clase — sînt tratate în altă parte: aminoacizi p. 225, ureea şi derivaţii ei p. 474, insecticide vegetale.

## AMINE

În regnul vegetal apar amine care conţin fie numai funcţia aminică, fie şi alte grupe funcţionale.

### AMINE SIMPLE

Aminele sînt substanţe destul de răspîndite în plante (v. p. 2025).

Studiul lor întîmpină oarecare dificultăţi din cauză că ele pot suferi transformări în cursul prelucrării materialului vegetal, sau se pot forma în decursul acestor operaţii din alte substanţe.

În plante au fost găsite toate cele patru tipuri de derivaţi ai clasei: aminele primare, secundare, terţiare şi bazele cuaternare de amoniu.

| $R-NH_2$ | $R_2NH$ | $R_3N$ | $[R_4N]OH$ |
|---|---|---|---|
| Amine primare | Amine secundare | Amine terţiare | Baze cuaternare de amoniu |

În afară de produşii cu o singură funcţiune aminică, sînt cunoscuţi şi derivaţi diaminaţi.

PROPRIETĂŢI FIZICE. Aminele pot fi gazoase, lichide sau solide.

Termenii inferiori au mirosul amoniacului, iar cei mijlocii de peşte.

În general se dizolvă în apă, însă sînt greu solubile în solvenţii nemiscibili cu apa. Prin aceasta se deosebesc de alte substanţe cu caracter bazic-

cum sînt alcaloizii propriu-ziși, care de cele mai multe ori sînt solubili în solvenții organici, dar nu se dizolvă în apă.

PROPRIETĂȚI CHIMICE. Sînt substanțe cu caracter bazic. La dizolvare în apă dau hidroxizi, conform reacției

$$R_3N + HOH \rightleftarrows [R_3NH]^{\oplus} + OH^{\ominus}$$

Dintre aminele primare, secundare și terțiare alchilice, caracterul cel mai pronunțat bazic îl au cele secundare. Bazele cuaternare de amoniu se comportă ca niște baze tari, de tipul hidroxizilor alcalini.

Aminele dau cu acizii săruri de cele mai multe ori solubile în apă

$$R_3N + HCl \longrightarrow [R_3NH]Cl$$

Cu unii acizi complecși cum ar fi acidul cloroplatinic, acidul fosfowolframic etc., dau săruri insolubile.

Cele trei tipuri de amine se comportă în mod diferit față de acidul azotos. Aminele primare (alifatice) reacționează transformîndu-se în alcoolii corespunzători, conform reacției

$$R-NH_2 + ONOH \longrightarrow R-OH + N_2 + H_2O$$

Reacția este cantitativă și amina poate fi dozată măsurînd volumul de azot ce se degaje (D. D. van Slyke, 1910). Cu acidul azotos aminele secundare dau nitrozamine

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH + HONO \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N-NO + H_2O$$

Nitrozamină

În general aminele terțiare nu reacționează cu acest reactiv.

La încălzire cu cloroform în prezență de hidroxid de potasiu, aminele primare formează izonitrilii, substanțe cu miros caracteristic neplăcut (A. W. Hofmann, 1870)

$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow R-N=C + 3KCl + 3H_2O$$

Izonitril

Aceștia încălziți cu sulf dau senevolii (A. W. Hofmann, 1875)

$$R-NC + S \longrightarrow R-N=C=S$$

Senevol

Alte proprietăți ale aminelor interesează mai puțin fitochimia și pot fi găsite în tratatele clasice de chimie organică.

DIFERITE AMINE VEGETALE. În tabela 49 sînt date aminele cele mai importante care au fost găsite în plante, clasificate în două mari grupe: aciclice și ciclice.

Derivații aciclici sînt mai bogat reprezentați.

**Metil-amina** s-a identificat atît în plantele superioare cît și în ciuperci și bacterii. Cercetări efectuate de B. T. Cromwell (1949) pe frunze de *Mercuriales perennis*, duc la concluzia că glicina ar fi sursa din care ar proveni.

Este foarte solubilă în apă (1 vol. $H_2O$ dizolvă 959 vol. metilamină la 25°C). **Etil-amina** a fost găsită relativ recent (J. L. van Eijk, 1952). **Izobutil-amina** a putut fi pusă în evidență în zece specii de diferite fanerogame (G. Klein și M. Steiner, 1928). **Trimetil-amina** este foarte răspîndită. A fost găsită în 32 de familii diferite. După A. Kapeller-Adler și F. Vering (1932) se întîlnește la plantele marine, dar nu la cele de apă dulce.

Diaminele **putresceina** și **cadaverina** iau naștere în urma proceselor de decarboxilare a ornitinei și lisinei. Reacția e determinată de o decarboxilază a aminoacizilor (E. F. Gale, 1926), răspîndită în organismul bacteriilor ce degradează produșii de natura protidică. Cele două amine se solvă cu mare ușurință în apă, precipită cu reactivii caracteristici pentru alcaloizi.

Dintre aminele ciclice, prima care a fost găsită este **β-fenil-etil-amina.** Ea a fost identificată în distilatul de *Viscum album* (M. Leprince, 1907). Este un lichid cu miros specific și cu un caracter bazic accentuat, din care cauză reține și bioxidul de carbon din aer.

Celelalte amine ciclice au fost găsite mai tîrziu.

**Irediaminele A și B, conemorfina, curchesina** și „**epiheteroconesina**“ sînt derivați steroidici.

Un sistem tetraciclic, dintre care unul hexaatomic stă la baza **buxaminei** și **norbuxaminei** izolate din *Buxus sempervirens* (D. Stauffacher, 1964).

**Răspîndire.** Aminele au fost găsite în numeroase plante. Astfel din 103 specii cercetate de G. Klein și M. Steiner (1928) din acest punct de vedere, 42 specii conțineau amine.

Sînt cazuri în care o plantă produce o singură amină, alteori mai multe. În *Chenopodium vulvaria* s-a identificat doar trimetilamina, iar în *Sorbus latifolia* trimetilamina e însoțită de izoamilamină.

În ce privește organele vegetale în care sînt localizate, s-a observat că majoritatea aminelor alifatice apar în flori, în timp ce celelalte se găsesc mai curînd în semințe, fără însă să se excludă și alte organe. Cercetări efectuate asupra lui *Courbonia virgata* (A. J. Henry și D. N. Grindley, 1949) dau următoarele date asupra conținutului în tetramină:

| | | |
|---|---|---|
| rădăcină . . . . . | 0,93% | (material uscat la aer) |
| tulpină . . . . . | 0,78% | „ |
| frunze . . . . . | 0,70% | „ |
| semințe . . . . . | 0,15% | „ |

Ca și în cazul celorlalte substanțe naturale și la amine, natura lor ca și cantitatea depinde și de stadiul de dezvoltare al plantei. Astfel în tulpina și frunzele de *Atropa belladona* din lunile mai și iunie nu s-a găsit putresceina, în schimb cele din august conțin 0,005—0,01 g la kg (B. T. Cromwell, 1943).



Scanned with OKEN Scanner

*Tabela*

**Amine vegetale (în fiecare grupă,**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Aciclice.** | |
| *Monoamine* | |
| *Primare cu catenă liniară și ramificată* | |
| Metil-amină (Mercurialină) | $CH_5N$<br>$CH_3-NH_2$ |
| Etil-amină | $C_2H_7N$<br>$CH_3-CH_2-NH_2$ |
| n-Propil-amină | $C_3H_9N$<br>$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ |
| Hexil-amină | $C_6H_{15}N$<br>$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-NH_2$ |
| Izopropil-amină | $C_3H_9N$<br>$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-NH_2$ |
| Izobutil-amină | $C_4H_{11}N$<br>$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-NH_2$ |
| Izoamil-amină | $C_5H_{13}N$<br>$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_2-NH_2$ |
| *Secundare* | |
| Dimetilamină | $C_2H_7N$<br>$HN(CH_3)_2$ |

49

după greutatea moleculară crescîndă)

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| gaz<br>p.f. −6,7° C | *Mercurialis annua, perennis, Acorus calamus, Leptotaenia dissecata, Mentha aquatica, Secale cornutum* | E. Reichardt (1868); E. Schmidt (1878); H. Kunz (1888); N. Wakeman (1925); S. M. Gordon (1928); M. Stein şi colab. (1955) |
| p.f. 16,6° C | *Evodium cicutarium, Sambucus nigra, Arum italicum, Secale cornutum* | J. L. van Eijk (1952); M. Steiner şi colab. (1950, 1955) |
| p.f. 50° C | *Secale cornutum* | M. Steiner şi colab. (1955) |
| p.f. 129—130° C | *Secale cornutum* | M. Steiner şi colab. (1955) |
| p.f. 33° C | *Secale cornutum* | M. Steiner şi colab. (1955) |
| p.f. 68—69° C | florile de *Viburnum* şi *Arum, Sambucus nigra, Filipendula ulmaria, Arum italicum, Secale cornutum* | M. Steiner şi colab. (1929, 1953) |
| p.f. 95—97° C | *Secale cornutum, Boletus edulis,* în diferite specii de *Spiraea* şi *Crataegus, Sambucus nigra, Phalus impudicus* | G. Bàrger şi H. H. Dale (1909); E. Winterstein şi colab. (1913); M. Steiner şi H. Löffler (1929); M. Steiner şi colab. (1954) |
| p.f. 7,2° C | *Phallus impudicus, Courbonia virgata, Russula aurata* | G. Klein şi M. Steiner (1928); A. J. Henry şi D.N. Grindley (1949); M. Steiner şi colab. (1953) |

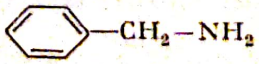
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Terțiare*<br>Trimetil-amină | $C_3H_9N$<br>$N(CH_3)_3$ |
| *Baze cuaternare de amoniu*<br>Tetramină (Hidroxid de tetrametil-amoniu) | $C_4H_{13}ON$<br>$[(CH_3)_4N]^{\oplus}OH^{\ominus}$ |
| *Poliamine*<br>Putresceină (Tetrametilendiamină) | $C_4H_{12}N_2$<br>$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$ |
| Cadaverină (Pentametilendiamină) | $C_5H_{14}N_2$<br>$H_2N-(CH_2)_5-NH_2$ |
| Tetrametil-putresceină | $C_8H_{20}N_2$<br>$(CH_3)_2N-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$ |
| Izopropilvinil-putresceină | $C_9H_{20}N_2$<br>$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=CH-NH-(CH_2)_4-NH_2$ |
| Spermină (Bis-aminopropil-tetrametilendiamină) | $C_{10}H_{24}N_4$<br>$H_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_4-NH-(CH_2)_3-NH_2$ |
| Necrosamină | $C_{20}H_{44}N_2$<br>$CH_3-(CH_2)_{11}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-(CH_2)_2-CH_3$ |
| **Ciclice**<br>*Cu ciclul benzenic*<br>*Primare*<br>Benzil-amină (Moringină) | $C_7H_9N$<br>  |

*Tabela 49 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 3° C | *Chenopodium vulvaria, Ustilago maydis, Tilletia laevis, Courbonia virgata, Secale cornutum* etc. | M. Dessaignes (1852); J. Zelner (1910); A. J. Henry şi D. N. Grindley (1949); M. Steiner şi colab. (1953, 1955) |
| p.t. 59—60° C (trihidratul) | *Courbonia virgata, pseudopetalosa* | A. J. Henry şi D. N. Grindley (1949) |
| p.t. 27—28° C | *Secale cornutum, Datura stramonium, Boletus edulis, Atropa belladonna, Citrus grandis* | A. Rieländer (1908); G. Ciamician şi C. Ravenna (1911); E. Winterstein şi C. Reuter (1912); J. K. Miettinen (1955) |
| p.f. 175—178° C | *Secale cornuttum*, cartofi | A. Rieländer (1908); K. Yoshimura (1934); J. K. Miettinen (1955) |
| p.f. 169° C | *Hyoscyamus muticus* şi *reticulatus* | R. Willstätter şi W. Heubner (1907); R. Konovalova şi O. Magidson (1928) |
| $p.f._{10}$ 105—106° C | *Eremosparton flaccidum* | V. M. Merlis (1952) |
| | drojdia de bere | H. W. Dudley şi O. Rosenheim (1925); H. W. Dudley şi colab. (1926) |
| p.t. ~275° C (desc.) | fosfolipoidele din *Escherichia coli* | M. Ikawa şi colab. (1953) |
| p.f. 184° C | *Moringa oleifera* | R. N. Chakravarti (1956) |

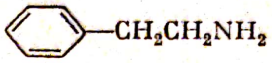
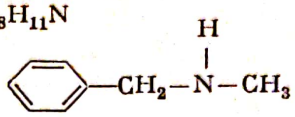
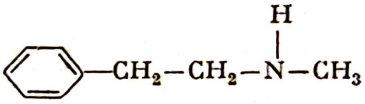
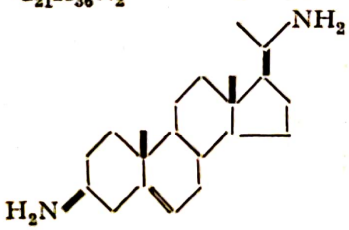
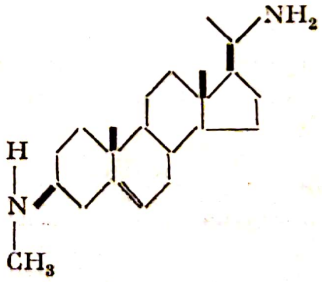
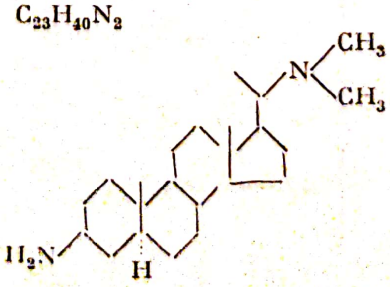
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| β-Fenil-etil-amină | $C_8H_{11}N$  |
| *Secundare*<br>N-Metil-benzil-amină | $C_8H_{11}N$  |
| N-Metil-β-fenil-etil-amină | $C_9H_{13}N$  |
| *Cu ciclul steroidic*<br>Irediamină A | $C_{21}H_{36}N_2$  |
| Irediamină B | $C_{22}H_{38}N_2$  |
| Conemorfină | $C_{23}H_{40}N_2$  |

*Tabela 49 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 196—198° C | *Viscum album, Boletus edulis,* hipsofilele diferitelor specii de *Acacia, Secale cornutum, Sorbus aucuparia* etc. | M. Leprince (1907); C. Reuter (1912); E. P. White (1944, 1955); M. Steiner şi colab. (1955); P. H. List şi H. Reith (1960) |
| p.f. 184—185 °C | *Ephedra sinica* şi *equisetiana* | A. L. Chen şi colab. (1931) |
| $p.f._{36-40}$ 112,5—115°C | *Arthrophytum leptocladum, Acacia prominens, praetervisa, berlandieri* şi *accola* | N. K. Iuraşevskii (1941); E. P. White (1954, 1957) |
| p.t. 148 °C<br>$[\alpha]_D$—47°<br>(cloroform) | *Funtumia elastica* | Minh Truong-Ho şi colab. (1963) |
| p.t. 115—117° C<br>$[\alpha]_D$—56°<br>(cloroform) | *Funtumia elastica* | Minh Truong-Ho şi colab. (1963) |
| p.t. 144—146° C<br>$[\alpha]_D$+25°<br>(cloroform) | *Chonemorpha macrophyla,* şi *penangensis* | K. G. Das şi P.P. Pillay (1954); A. Chatterjee şi B. Das (1960) |

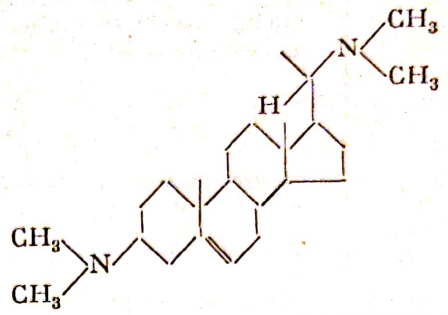
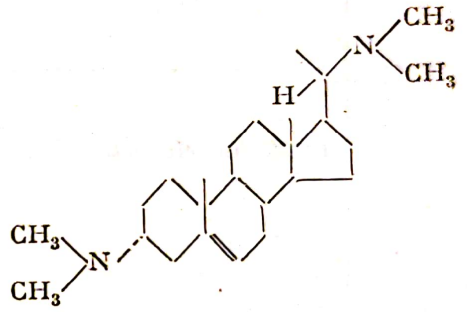
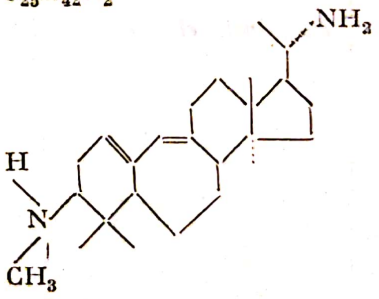
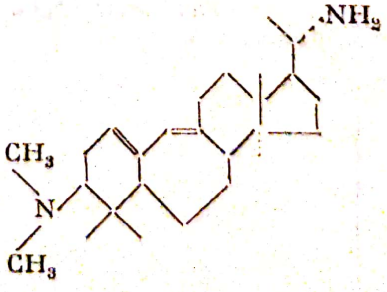
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Curchesină | $C_{25}H_{44}N_2$  |
| „Epi-heteroconesină“ | $C_{25}H_{44}N_2$  |
| „ *Cu alte cicluri* Nor-buxamină | $C_{25}H_{42}N_2$  |
| Buxamină | $C_{26}H_{44}N_2$  |

*Tabela 49 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 140—141° C<br>$[\alpha]_D$ —37° | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și P. Otto (1962);<br>L. Lábler și F. Šorm (1963) |
| p.t. 148—150°C<br>$[\alpha]_D$ —28° | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și P. Otto (1962);<br>L. Lábler și F. Šorm (1963) |
| p.t. 193° C<br>(N-izopropiliden<br>-nor-buxamină)<br>$[\alpha]_D$ +20°<br>(cloroform) | *Buxus sempervirens* | D. Stauffacher (1964) |
| p.t. 187 °C<br>(N-izopropiliden-<br>buxamină)<br>$[\alpha]_D$ +32°<br>(cloroform) | *Buxus sempervirens* | D. Stauffacher (1964) |

**Rol fiziologic.** Pînă astăzi nu se cunoaşte încă rolul fiziologic al aminelor, care de multe ori sînt produşi de decarboxilare a monopeptidelor sau a betainelor.

În cazul putresceinei s-a stabilit că ea este o substanţă de creştere pentru unele bacterii cum ar fi *Haemophilus parainfluencae* (E. H. Herbst şi E. E. Snell, 1948—1949).

**Principii de izolare şi determinare.** Pentru izolarea aminelor din materialul vegetal se foloseşte în general solubilitatea lor în apă. Modul de lucru depinde de natura aminelor. În cazul aminelor inferioare se face mai întîi o antrenare cu vapori de apă în mediu acid, pentru a înlătura componentele volatile cu caracter acid. Se alcalinizează şi se repetă antrenarea. De data aceasta trec aminele, care se prind în apă acidulată sub formă de săruri. Atunci cînd aminele nu sînt antrenabile, se face extracţia cu apă, se înlătură proteinele şi alte substanţe macromoleculare prin metodele clasice şi din soluţie se precipită cu reactivii potriviţi aminele. În acest scop se pot folosi acizi complecşi ca acidul hexacloroplatinic (Ch. Guggenheim, 1951), sublimatul (R. Engeland, 1908), sarea lui Reinecke (P. Duquenois, 1939), 2-nitroindandionă-(1,3) (H. E. Müller, 1941) etc.

Identificarea aminelor se face utilizînd reacţiile menţionate la proprietăţile chimice, reacţia cu nitroprusiatul de sodiu cu care aminele primare dau (în prezenţa acetonei) o coloraţie roşu-portocalie, cele secundare (în prezenţă de aldehidă acetică) coloraţie albastră (Rimini, 1902; F. Feigl, 1937). În ultima vreme se foloseşte pe o scară largă identificarea şi separarea aminelor cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie (I. H. Bremner şi R. H. Kenten, 1952; R. Munier, 1952; D. F. Davies şi colab., 1953 etc.).

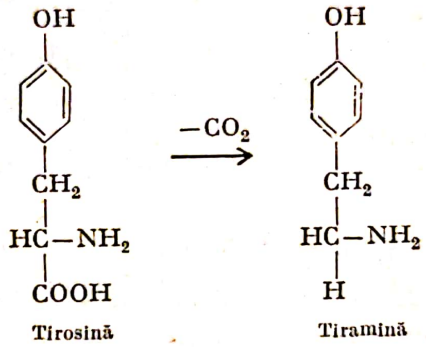
Pentru dozarea lor există numeroase metode, cum ar fi microtitrarea cu acid percloric (F. Keen şi I. R. Fritz, 1952), determinarea sub formă de ditiocarbamaţi (E. S. Stanley şi R. V. Savacool, 1949), cu dinitro-α-naftol (G. Klein şi M. Steiner, 1928) etc. Metodele fizico-chimice cum ar fi cea polarografică (F. L. English, 1951) sînt folosite cu succes. În unele cazuri se preferă metodele biologice (A. Bourer şi colab. 1954).

## AMINE CE CONŢIN ÎN MOLECULĂ ŞI ALTE FUNCŢIUNI

Consideraţiile generale făcute în paragraful precedent asupra aminelor rămîn valabile în linii mari şi pentru această grupă de produşi naturali. De altfel ceea ce au ei comun este tocmai gruparea aminică. E de remarcat faptul că derivaţii ciclici au proprietăţi care îi apropie mult de alcaloizii propriu-zişi şi că majoritatea lor sînt trataţi de unii autori într-un capitol intitulat alcaloizi holociclici. În cele ce urmează se vor descrie principalii reprezentanţi.

Dintre compuşii aciclici, cei mai importanţi sînt **colamina şi colina**, care au fost tratate însă în altă parte (v. p. 403).

**Tiramina** se găseşte în cornul secarei în cantităţi ce pot ajunge pînă la 0,1% (F. Schlemmer, 1932), iar în radiculele de *Panicum miliaceum* pînă la 0,86%. Cristalizează în foiţe hexagonale. Recristalizarea se poate face din xilen. În apă se solvă bine ca şi în alcool fierbinte, în eter şi cloroform puţin. Înrudirea genetică a tiraminei cu tirosina este evidentă. Reacţia de decarboxilare




Tirosină Tiramină

este catalizată de enzime care sînt produse şi de unele microorganisme (bacteriile de putrefacţie, bacteriile lactice etc.) (E. F. Gak, 1946).

**Hordenina** este derivatul N-dimetilat al tiraminei.

În orezul încolţit, unde a fost identificată pentru prima dată, se găseşte în cantitate de 0,2%. În primele zile ale încolţirii în radicule poate ajunge la 0,45% (E. Leger şi G. O. Gabel, 1906). Ea mai poartă şi numele de anhalină, deoarece alcaloidul din *Anhalonium fissuratum*, izolat de A. Heffter (1894) şi care poartă acest nume s-a dovedit a fi identic cu hordenina (E. Späth, 1919). Din malţul uscat la aer, hordenina se poate extrage cu etanol, din care se şi poate recristaliza. Se solvă uşor în apă, eter şi cloroform. În benzen se dizolvă greu. Avînd în moleculă gruparea — OH fenolică dă reacţiile caracteristice acestei funcţiuni. Cu acizii dă săruri ca şi celelalte amine.

Din mai multe specii de *Trichocereus* s-a obţinut **candicina** (L. Reti, 1934 şi L. Reti şi colab., 1951), baza cuaternară de amoniu corespunzînd tiraminei.

**Hidroxiamine din Ephedra.** Diferite specii de *Ephedra* conţin o serie de hidroxiamine aromatice cu ciclu benzenic, considerate şi ca alcaloizi.

**D-(−)-Efedrina** şi **L-(+)-pseudoefedrina** sînt bazele principale. Ele apar împreună în marea majoritate a speciilor. În altele se găseşte numai unul din reprezentanţi, aşa cum se vede din tabela 50.

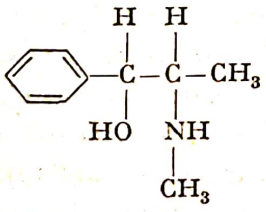
*Tabela 50*

**Prezența D-(−)-efedrinei și L-(+)-pseudoefedrinei în diferite specii de *Ephedra***

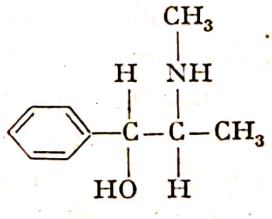
| Specia | D-(−)-Efedrina | L-(+)-Pseudoefedrina |
|---|---|---|
| *E. alata* | nu | da |
| *E. intermedia* | da | da |
| *E. sinica* | da | da |
| *E. vulgaris* | da | da |
| *E. vulgaris* var. *helvetica* | da | da |

Cantitatea totală de baze, ca și raportul dintre ele, diferă de la o specie la alta. Astfel în *E. intermedia* s-a găsit 30—40% D-(−)-efedrină față de 60—70% L-(+)-pseudoefedrină, în timp ce în *E. sinica* predomină D-(−)-efedrina (80—85%) comparativ cu L-(+)-pseudoefedrina (15—20%) (B. E. Read și C. T. Feng, 1928).

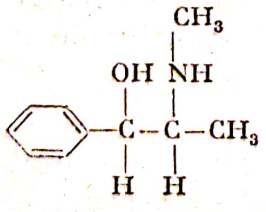
Din punct de vedere structural hidroxiaminele din *Ephedra* conțin în moleculă doi atomi de carbon asimetrici, de unde posibilitățile de izomerie. Astfel în cazul efedrinei sînt posibili următorii izomeri (W. J. Close, 1950)



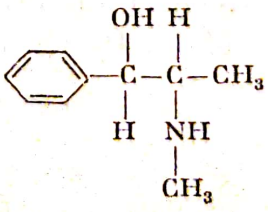
D-(−)-Efedrină



D-(−)-Pseudoefedrină



L-(+)-Efedrină



L-(+)-Pseudoefedrină

Dintre aceștia au fost găsiți pînă acum în plante D-(−)-efedrina și L-(+)-pseudoefedrina. În diferite specii de *Ephedra* ca și în drogul chinezesc

„Ma-Huang" obţinut din *E. sinica*, *E. equisetina* şi *E. distachya*, s-au pus în evidenţă derivaţi metilaţi, ca şi derivaţi demetilaţi ai celor două baze principale, şi anume **D-(—)-N-metilefedrina, D-(—)-N-metil-pseudoefedrina, D-(—)-norefedrina** şi **L-(+)-nor-pseudoefedrina.** Ultima a fost găsită pentru prima dată în *Catha edulis* (R. Stockmann, 1912) şi numită **catină.** Mai tîrziu s-a dovedit identitatea catinei cu L-(+)-nor-pseudoefedrina (O. Wolfes, 1930).

Toate hidroxiaminele din *Ephedra* sînt substanţe solide ce se topesc sub 100°C. Prezintă activitate optică. D-(—)-Efedrina e uşor solubilă în apă, spre deosebire de L-(+)-pseudoefedrină, proprietate folosită la separarea lor. Datorită caracterului bazic dau clorhidraţi cu puncte de topire caracteristice. În general cu cuprul formează complecşi colorați de la roşu purpuriu la albastru închis. Din această cauză bazele din *Ephedra* dau reacţia biuretului.

Din punct de vedere fiziologic D-(—)-efedrina este un excitant al sistemului nervos central. Se cunoaşte de asemenea efectul ei vasconstrictor.

Din *Anhalonium lewinii* s-a izolat **mezcalina,** un derivat trimetoxilat. Ea este înrudită genetic cu unii alcaloizi izochinolinici izolaţi din cactee din acelaşi gen (*Anhalonium*). Mezcalina are proprietatea fiziologică de a provoca viziuni colorate.

Sînt cunoscuţi şi derivaţii N-metilaţi ai mezcalinei, **N-metil-mezcalina** şi **trichocereina.**

În *Carduus acanthoides* se găsesc **acantoina** şi **acantoidina,** care sînt imine naturale.

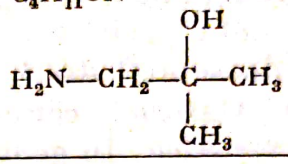
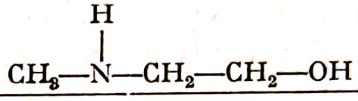
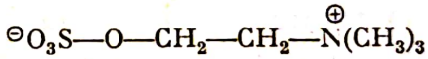
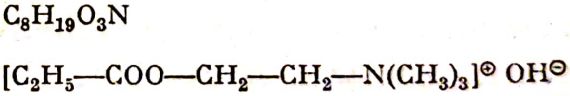
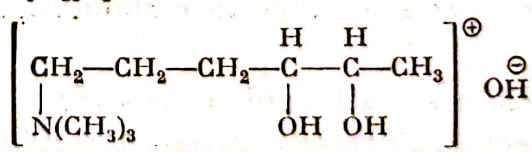
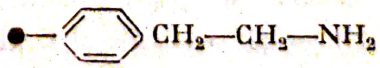
Ciclul steroidic stă la baza a numeroase amine de acest tip, dintre care cele mai multe au fost găsite în diferite specii de *Holarrhena* şi *Funtumia*, în urma cercetărilor întreprinse mai ales de M. M. Janot şi colaboratorii. Unii, cum ar fi **irehamina, funtumidina** sau **holarhidina,** conţin gruparea hidroxilică, alţii — **curchilina,** sau **funtumafrina C** — pe cea cetonică. **Chibatalina** are în moleculă un ciclu lactonic. O structură aparte o prezintă **ciclobuxina,** care se găseşte în *Buxus sempervirens.*

Sînt cunoscuţi apoi o serie de derivaţi în care funcţia aminică se leagă direct sau printr-o catenă laterală de alte cicluri. **Muscarina** este un derivat al tetrahidrofuranului. La baza **casaminei** şi **eritroflaminei** stă un sistem triciclic, ca şi în cazul aminelor izolate din *Colchicum autumnale.*

În tabela 51 se găsesc datele privind amine conţinînd şi alte grupări funcţionale, clasificate după acelaşi criteriu ca şi aminele simple.

*Tabela*

**Amine ce conţin în moleculă şi**

| Denumirea substanţei | Formula chimică |
|---|---|
| **Aciclice**<br>*Primare*<br>1-Amino-2-metil-propanol | $C_4H_{11}ON$<br>  |
| *Secundare*<br>Metil-amino-etanol | $C_3H_9ON$<br>  |
| *Terţiare*<br>Dimetil-amino-etanol | $C_4H_{11}ON$<br> |
| *Baze cuaternare de amoniu*<br>Acetil-colină | $C_7H_{17}O_3N$<br> |
| Ester sulfuric al colinei | $C_5H_{13}O_4NS$<br>  |
| Propionil-colină | $C_8H_{19}O_3N$<br>  |
| Muscaridină | $C_9H_{23}O_3N$<br>  |
| **Ciclice**<br>*Cu ciclu benzenic*<br>*Primare*<br>Tiramină (p-Oxifenil-etil-amină) | $C_8H_{11}ON$<br>  |

51

alte grupări funcţionale

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 150,5°—151,5°C | lipoidele de *Neurospora crassa* | G. L. Ellman şi colab. (1954) |
| p.f. 159° C | *Neurospora crassa* | N. H. Horowitz (1946) |
| p.f. 135° C | alcaloizii *cassaina, cassaidina* şi *coumingina* ca ester | F. Faltis şi L. Holzinger (1939) |
| baza liberă instabilă | *Secale cornutum, Herba capsella bursa pastoris, Atrocarpus integra* etc. | A. J. Ewins (1914); H. Boruttan şi H. Cappenberg (1921); R. Ch. Yu Lin (1955) |
| p.t. 310 °C (cu desc.) | *Aspergillus sydonis, Penicillium chrysogenum, Rocella hypomecha, linearis, fuciformis* | D. W. Wolley şi W. H. Peterson (1937); C. M. Stevens şi P. Vohra (1955); B. Lindberg (1955) |
| | *Viscum album* (probabil) | J. A. Müller (1932) |
| p.t. 129—131°C (cloraurat)<br>$[\alpha]_D$+20° (cloraurat) | *Amanita muscaria* | F. Kögl şi colab. (1960)<br>C. A. Salemink şi P. L. Schuller (1963) |
| p.t. 164—165°C | *Secale cornutum*, diferite specii de *Phoradendron, Capsela bursa pastoris, Sarothamnus scoparius, Crinium yuccaeflorum, Chelidonium majus, Hordeum vulgare, Pisum sativum etc.* | G. Barger (1909); A. C. Crawford şi W. K. Watanabe (1914); P. Correale şi E. Cortese (1953); L. Fowden (1955); P. H. List şi H. Reith (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

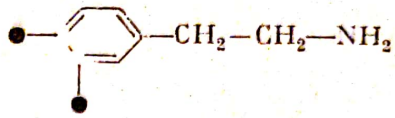
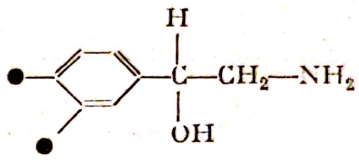
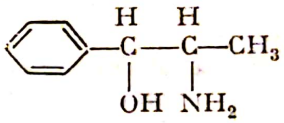
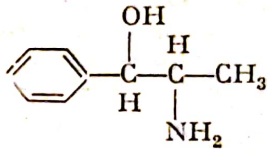
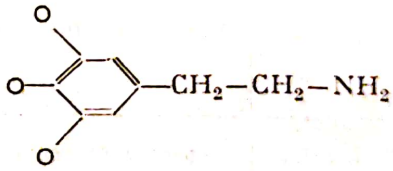
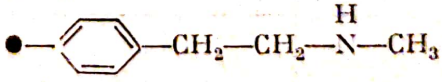
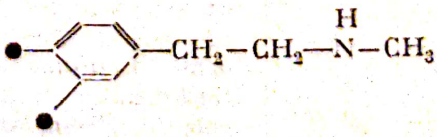
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Oxi-tiramină (Dopamină) | $C_8H_{11}O_2N$  |
| Nor-adrenalină (Arterenol) | $C_8H_{11}O_3N$  |
| D-(−)-Nor-efedrină | $C_9H_{13}ON$  |
| L-(+)-Nor-pseudoefedrină (Catină) | $C_9H_{13}ON$  |
| Mezcalină | $C_{11}H_{17}O_3N$  |
| *Secundare*<br>N-Metil-tiramină | $C_9H_{13}ON$  |
| Epinină (N-Metil-3,4-dioxifenil-etil-amină) | $C_9H_{13}O_2N$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| se înnegreşte la aer p.t. 241°C (clorhidrat) | *Sarothamnus scoparius. Hermidium alipes, Musa sapientium* | H. Schmalfuss şi A. Heider (1931); P. Correale şi colab. (1953, 1954); T. P. Waalkes şi colab. (1958) |
| p.t. 216–218°C $[\alpha]_D$ – 39° (clorhidrat) | *Musa sapientium* | T. P. Waalkes şi colab. (1958) |
| p.t. ~ 50°C $[\alpha]_D$ – 14,5° | *Ephedra vulgaris* var. *helvetica* „Ma Huang" | O. Wolfes (1930) |
| p.t. 77–78°C $[\alpha]_D$ +32,2° (metanol) | *Catha edulis* „Ma Huang" | R. Stockmann (1912); O. Wolfes (1930) |
| p.t. 35–36°C | *Anhalonium lewinii, Opuntia cylindrica, Trichocereus terscheckii* | Lewin (1888–1894); G. B. Marini-Bertòlo şi J. Frugoni (1956) |
| p.t. 130–131°C | *Hordeum vulgare, Anabasis jaxartica, Panicum miliaceum* | S. Kirkwood şi L. Marion (1950); T. F. Platonova şi colab. (1958) |
| p.t. 188–189°C | *Sarothamnus scoparius, Spartium* | P. Correale şi J. Cortese (1953); D. Piccinelli (1955) |



Scanned with OKEN Scanner

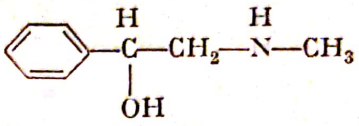
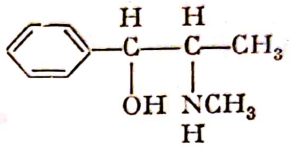
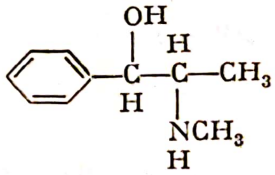
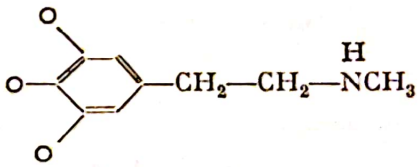
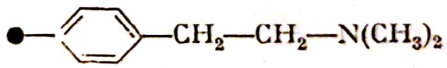
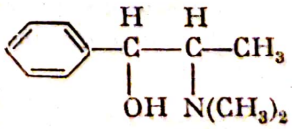
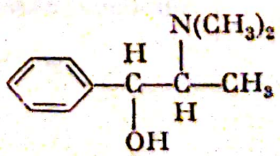
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Halostachină | $C_9H_{13}ON$  |
| D-(−)-Efedrină | $C_{10}H_{15}ON$  |
| L-(+)-Pseudoefedrină | $C_{10}H_{15}ON$  |
| N-Metil-mezcalină | $C_{12}H_{19}O_3N$  |
| *Terțiare*<br>Hordenină (Anhalină, N-dimetil-tiramină) | $C_{10}H_{15}ON$  |
| D-(−)-N-Metil-efedrină | $C_{11}H_{17}ON$  |
| D-(−)-N-Metil-pseudoefedrină | $C_{11}H_{17}ON$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 43—45°C<br>$[\alpha]_D$ —49,6° (clorhidrat) | *Halostachys caspica* | G. P. Menşikov şi M. M. Rubinstein (1943) |
| p.t. 73—74°C (anh)<br>$[\alpha]_D$ —6,8° (etanol) | „Ma Huang" *Aconitum napellus, Ephedra sinica, intermedia* şi alte specii de *Ephedra, Catha edulis, Roemeria refracta, Taxus baccata, Sida cordifolia* | W. Nagai (1888); J. M. Gulland şi C. J. Virden (1931); R. Conovalova şi colab. (1939); R. R. Paris şi H. Moyse (1958) |
| p.t. 118°C<br>$[\alpha]_D$ +52,2° (etanol) | *Ephedra vulgaris* var. *helvetica, alata, intermedia* şi alte specii de *Ephedra, Roemeria refracta* | Ladenburg şi Oelschlägel (1889); O. Wolfes (1930); C. Castoldi (1952) |
| p.$f_1$. 130—140°C | *Anhalonium lewinii* | E. Späth şi J. Bruck (1937, 1938) |
| p.t. 117—118 °C | *Anhalonium fisuratum, Hordeum vulgare, Panicum miliaceum, Trichocereus candicans, lamprochlorus* | A. Heffter (1894); T. Torquati (1911); L. Reti (1934); S. Wilkinson (1958) |
| p.t. 87—88°C<br>$[\alpha]_D$ —29,2° (metanol) | „Ma Huang" *Ephedra vulgaris* var. *helvetica* | Smith (1927); O. Wolfes (1930) |
| p.t. 30°C<br>$[\alpha]_D$ +48° (metanol) | „Ma Huang" | Nagai şi S. Kanao (1928); S. Kanao (1930) |

Scanned with OKEN Scanner

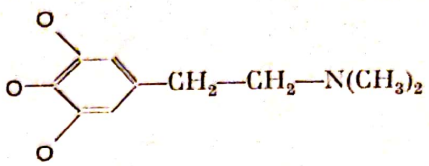
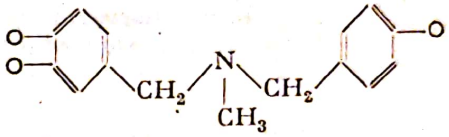
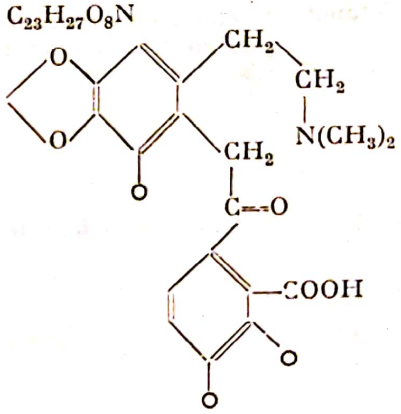
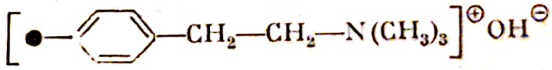
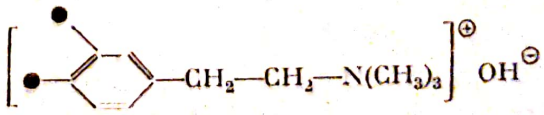
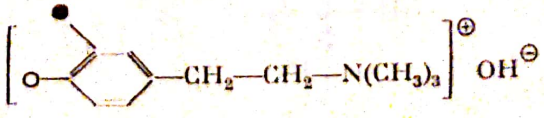
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Trichocereină | $C_{13}H_{21}O_3N$  |
| Beladină | $C_{19}H_{25}O_3N$  |
| Narceină | $C_{23}H_{27}O_8N$  |
| *Baze cuaternare de amoniu*<br>Candicină | $C_{11}H_{19}O_2N$  |
| Corineină | $C_{11}H_{19}O_3N$  |
| Salicifolină | $C_{12}H_{21}O_3N$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 204–205°C (clorhidrat) | *Trichocereus terscheckii* | L. Reti și J. A. Castrillon (1951) |
| ulei<br>p.t. 138–139°C (picrat) | *Amaryllis belladonna, Crinum powellii* | E. W. Warnhoff (1957); H. G. Boit și W. Döpke (1960) |
| p.t. 170–171°C (cu 3 $H_2O$) | opiu | Pelletier (1832) |
| p.t. 230–231°C (iodură) | *Trichocereus candicans, lamprochlorus, spachianus, Hordeum vulgare, Magnolia grandiflora, Panicum miliaceum, Phellodendron amurensa* | L. Reti (1933); T. Nakano (1954); M. Tomita și J. Kunitomo (1960) |
| p.t. 201°C (clorură) | *Stetsonia coryne* | L. Reti și colab. (1935) |
| p.t. 260–261°C (desc.) (clorură) | *Magnolia salicifolia, kobus, denudata, grandiflora, liliiflora, stelata* | M. Tomita și T. Nakano (1952); T. Nakano și M. Uchiyama (1956) |

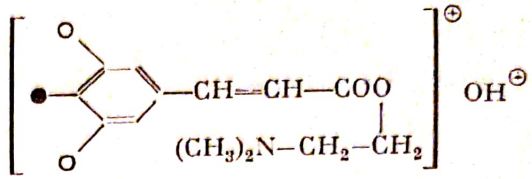
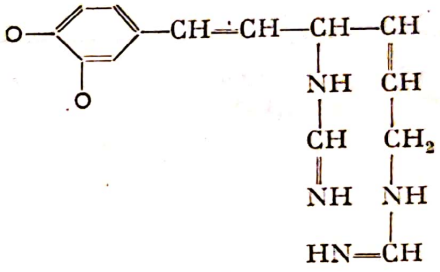
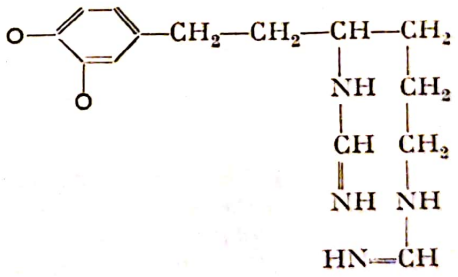
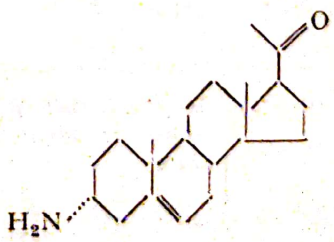
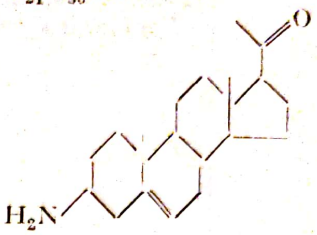
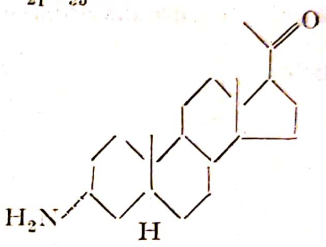
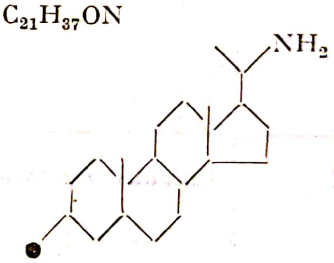
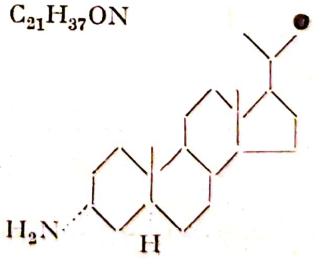
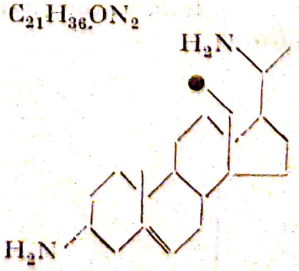
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Sinapină | $C_{16}H_{25}O_6N$  |
| *Imine*<br>Acantoină | $C_{16}H_{22}O_2N_4$  |
| Acantoidină | $C_{16}H_{26}O_2N_4$  |
| *Cu ciclu steroidic*<br>Holamină | $C_{21}H_{33}ON$  |

*Tabela 51 (continuare)*

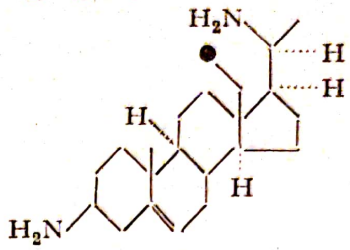
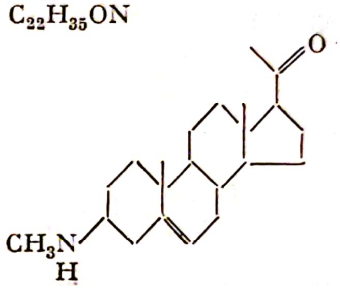
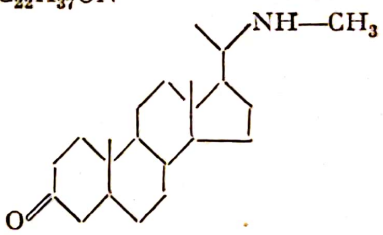
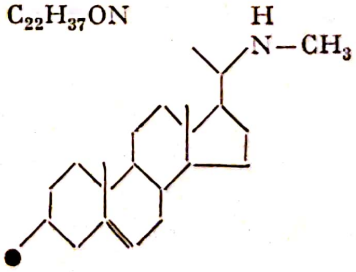
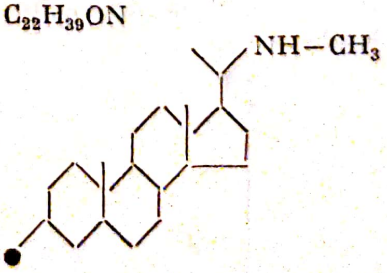
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 185—186°C (iodura) | *Brasica nigra, Draba nemorosa, Lapidium sativum* | J. Gadamer (1897); P. Schwarze (1949); H. P. Kung și V. Y. Huang (1949); O. E. Schultz și R. Gmelin (1953) |
| p.t. 221°C (diclorhidrat) $[\alpha]_D$ + 7,1° (diclorhidrat) | *Carduus acanthoides* | B. Frydman și V. Deulofen (1962) |
| p.t. 249—251°C (diclorhidrat) | *Carduus acanthoides* | B. Frydman și V. Deulofen (1962) |
| p.t. 135—136°C $[\alpha]_D$+23° (cloroform) | *Holarrhena floribunda* | M. M. Janot și colab. (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Holafilamină | $C_{21}H_{33}ON$  |
| Funtumină | $C_{21}H_{25}ON$  |
| Funtufilamină A | $C_{21}H_{37}ON$  |
| Funtumidină | $C_{21}H_{37}ON$  |
| Holarhidină | $C_{21}H_{36}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 260°C (clorhidrat) $[\alpha]_D$ +33° (metanol) (clorhidrat) | *Holarrhena floribunda* | M. M. Janot și colab. (1959, 1960) |
| p.t. 123°C $[\alpha]_D$ +95° (cloroform) | *Funtumia latifolia* | M. M. Janot și colab. (1958) |
| p.t. 173° $[\alpha]_D$ +13° (cloroform) | *Funtumia africana* | M. M. Janot și colab. (1960) |
| p.t. 182°C $[\alpha]_D$ +10° (cloroform) | *Funtumia latifolia* | M. M. Janot și colab. (1958) |
| p.t. 181 – 182°C $[\alpha]_D$ –23° (cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | L. Lábler și V. Černý (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Holarhimină | $C_{21}H_{36}ON_2$  |
| Holafilină | $C_{22}H_{35}ON$  |
| Funtumafrină B | $C_{22}H_{37}ON$  |
| Irehamină | $C_{22}H_{37}ON$  |
| Funtufilamină B | $C_{22}H_{39}ON$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 183°C<br>$[\alpha]_D$ −14,1° (cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | Ghosh şi Ghosh (1928, 1932); S. Siddiqui şi P. P. Pillay (1932); V. Černý şi colab. (1959) |
| p.t. 128°C<br>$[\alpha]_D$ + 23,7° (cloroform) | *Holarrhena floribunda* | M. M. Janot şi colab. (1959) |
| p.t. 160°C<br>$[\alpha]_D$ + 43° (cloroform) | *Funtumia africana* | M. M. Janot şi colab. (1960) |
| p.t. 230°<br>$[\alpha]_D$ −33° (cloroform) | *Funtumia elastica, latifolia, Dictyophleba lucida* | M. Truong-Ho şi colab. (1963); M. M. Janot şi colab. (1963) |
| p.t. 214°C<br>$[\alpha]_D$ +24° (cloroform) | *Funtumia africana* | M. M. Janot şi colab. (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

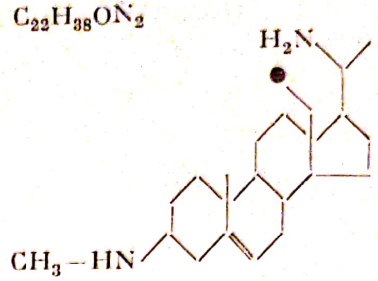
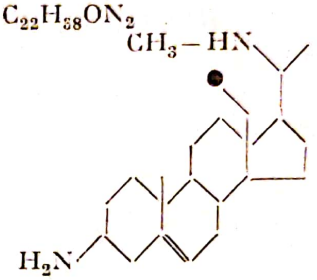
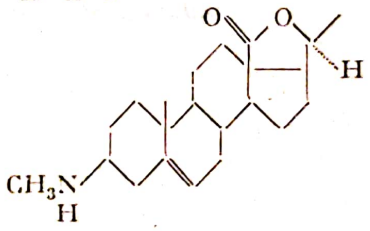
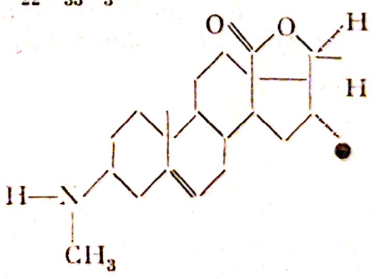
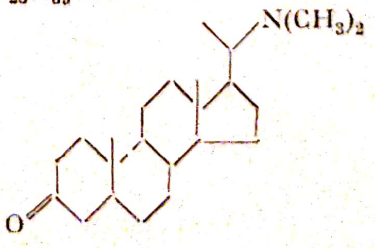
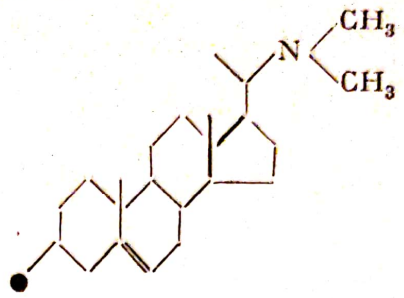
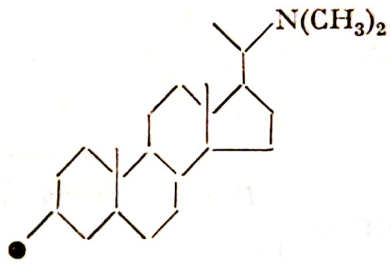
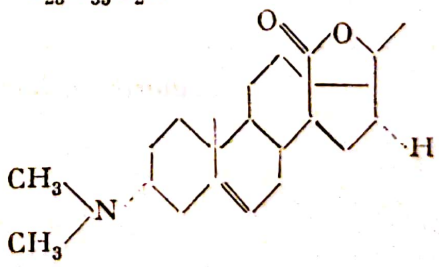
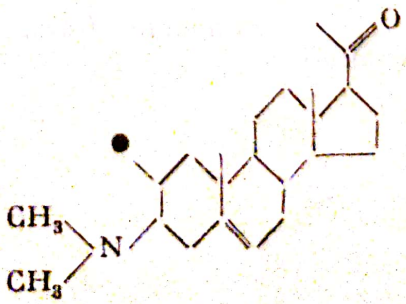
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| $N^3$-Metil-holarhimină | $C_{22}H_{38}ON_2$  |
| $N^{20}$-Metil-holarhimină | $C_{22}H_{38}ON_2$  |
| Paravalarină | $C_{22}H_{33}O_2N$  |
| Paravalaridină | $C_{22}H_{33}O_3N$  |
| Funtumafrină C | $C_{23}H_{39}ON$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 133–135°C (picrat) $[\alpha]_D$ – 28° (metanol) (diclorhidrat) | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și K. Wiensz (1958) |
| p.t. 163–164°C $[\alpha]_D$ – 17° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și K. Wiensz (1958) |
| p.t. 181°C $[\alpha]_D$ – 52° (cloroform) | *Paravallaris microphylla* | J. Le Men (1960) |
| p.t. 231°C $[\alpha]_D$ – 48° | *Paravallaris microphylla* | J. Le Men și colab. (1963) |
| p.t. 174°C $[\alpha]_D$ + 45° (cloroform) | *Funtumia africana* | M. M. Janot și colab. (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Irehină | $C_{23}H_{39}ON$  |
| Funtufilamină C | $C_{23}H_{41}ON$  |
| Chibatalină | $C_{23}H_{35}O_2N$  |
| Curchilină | $C_{23}H_{37}O_2N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 51 (continuare)*

| Constatate fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 174°C<br>$[\alpha]_D - 46°$ | *Funtumia elastica* | M. Truong-Ho şi colab. (1963);<br>M. M. Janot şi colab. (1963) |
| p.t. 172°C<br>$[\alpha]_D + 24°$ (cloroform) | *Funtumia africana* | M. M. Janot şi colab. (1960) |
| p.t. 171°C<br>$[\alpha]_D - 42°$ | *Chibatalia gitingensis, Paravallaris microphylla* | A. Cavé şi colab. (1964) |
| p.t. 219°C<br>$[\alpha]_D + 46°$ (cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | M. M. Janot şi colab. (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

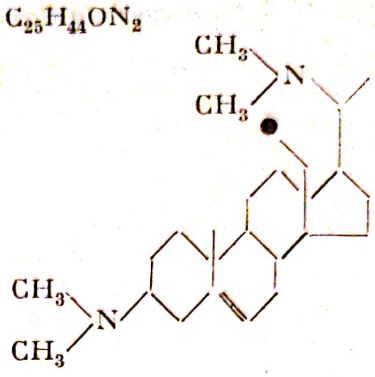
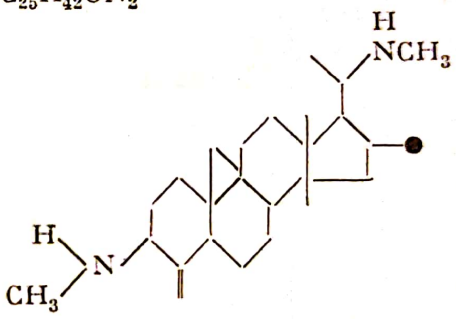
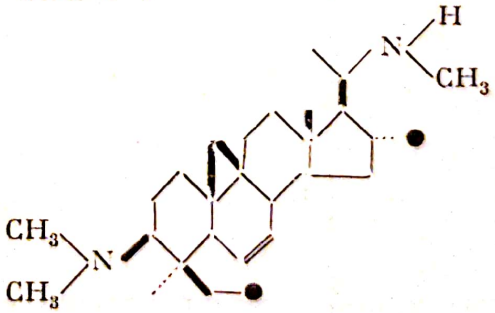
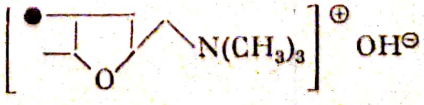
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tetrametil-holarhimină | $C_{25}H_{41}ON_2$  |
| Ciclobuxină | $C_{25}H_{42}ON_2$  |
| Ciclomicrofilină B (Ciclohaleabuxină) | $C_{27}H_{46}O_2N_2$  |
| *Cu alte cicluri*<br>Muscarină | $C_9H_{21}O_3N$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 227–229°C<br>$[\alpha]_D$ –35° (cloroform) | *Holarrhena antydisenterica* | R. Tschesche și K. Wiensz (1958) |
| p.t. 245–247°C<br>$[\alpha]_D$ +98° (cloroform) | *Buxus sempervirens* | K. S. Brown Jr. și M. Kupchan (1962) |
| p.t. 254°C<br>$[\alpha]_D$ –67° (cloroform) | *Buxus microphylla, balearica* | T. Nakano și S. Terao (1964); D. Herlem-Gaulier și colab. (1965) |
| p.t. 181–182°C (clorură)<br>$[\alpha]_D$ +1,57° (clorură) | *Amanita muscaria*, diferite specii din genul *Inocybe* (ciuperci) | O. Schmiedeberg și R. Koppe (1869); Y. Ishida și Y. Kozu (1950); C. H. Eugster (1956) |

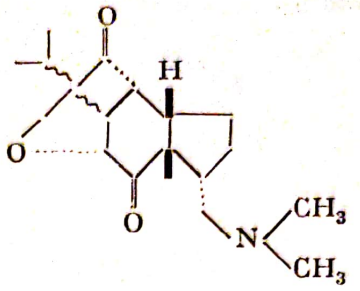
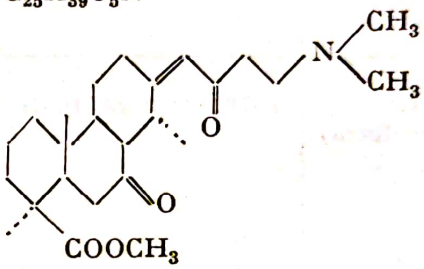
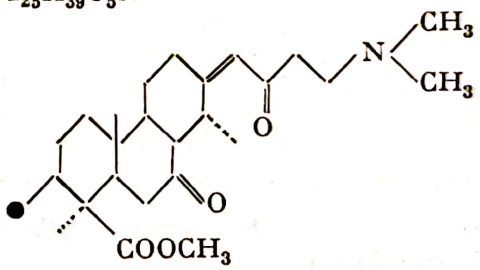
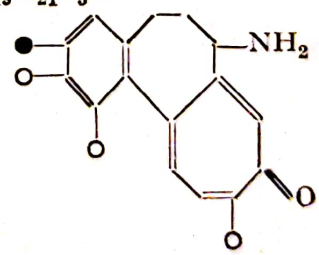
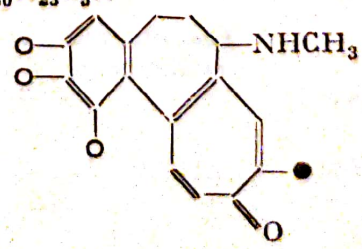
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Nobilină | $C_{17}H_{27}O_3N$  |
| Casamină | $C_{25}H_{39}O_5N$  |
| Eritroflamină | $C_{25}H_{39}O_5N$  |
| 2-Desmetil-desacetil-colchicină (Substanța U) | $C_{19}H_{21}O_5N$  |
| Demecolceină (Substanța Ta) | $C_{20}H_{23}O_5N$  |

*Tabela 51 (continuare)*

| Constatate fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 87—88°C | *Dendrobium nobile* | S. Yamamura și Y. Hirata (1964) |
| p.t. 86—87°C $[\alpha]_D$—56° (etanol) | *Erythrophleum guineense* | B. G. Engel și R. Tondeur (1948); V. P. Arya și B. G. Engel (1961) |
| p.t. 149—151°C $[\alpha]_D$—62° (etanol) | *Erythrophleum coumingo*, guineense | L. Ruzicka și colab. (1945); B. G. Engel și R. Tondeur (1948); V. P. Arya și B. G. Engel (1961) |
| p.t. 233°C (diacetilderivat) | *Colchicum autumnale* | F. Šantavý și Talas (1954) |
| p.t. 133—135°C $[\alpha]_D$—220° (cloroform) | *Colchicum autumnale* | F. Šantavý și colab (1954) |

Scanned with OKEN Scanner

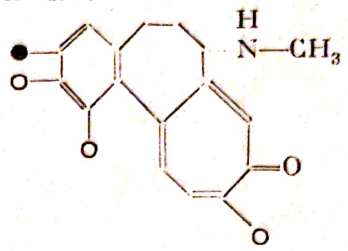
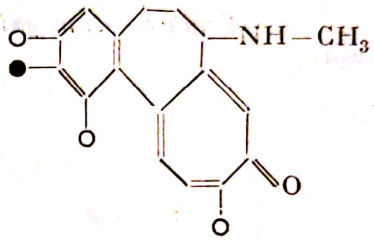
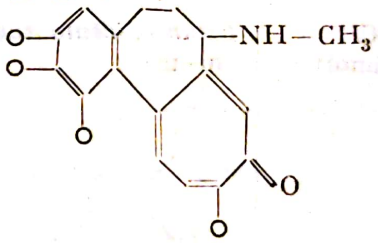
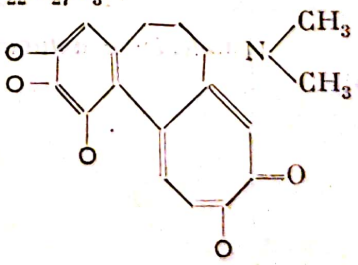
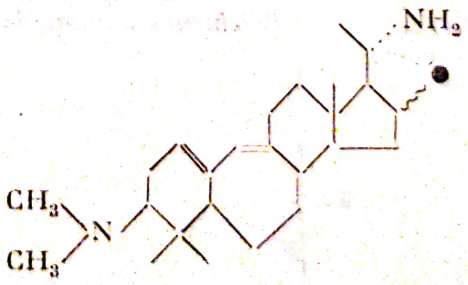
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 2-Desmetil-demecolcina | $C_{20}H_{23}O_5N$  |
| 3-Desmetil-demecolcină (Substanța S) | $C_{20}H_{23}O_5N$  |
| Demecolcină (Colcamină, Substanța F) | $C_{21}H_{25}O_5N$  |
| N-Metil-demecolcină | $C_{22}H_{27}O_3N$  |
| Buxaminol | $C_{26}H_{41}ON_2$  |

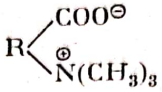
*Tabela 51 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 220—222°C $[\alpha]_D$ —128° (cloroform) | *Colchicum carnigerum* | M. Saleh și colab. (1963) |
| p.t. 136—138°C $[\alpha]_D$ —119° (cloroform) | *Colchicum autumnale hierosolymitatum, speciosum* | F. Šantavý și Talas (1954); F. Šantavý și colab. (1957) |
| p.t. 184—186°C $[\alpha]_D$ —127° (cloroform) | *Colchicum autumnale, arenarium, bornmuellere, cilicium, hierosolimitanum, speciosum, Merendera attica, caucasica, sobolifera* | F. Šantavý și T. Reichstein (1950); F. Šantavý și colab. (1952); Potesilová și colab. (1954) |
| p.t. 208—210°C $[\alpha]_D$ —104° (cloroform) | *Colchicum cornigerum* | A. El-Hamidi și F. Šantavý (1962); M. Saleh și colab. (1963) |
| p.t. 200°C $[\alpha]_D$ +38° (cloroform) | *Buxus sempervirens* | D. Stauffacher (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

# BETAINE

Betainele reprezintă un grup restrîns de substanţe naturale, care rezultă din amino-acizi în urma metilării complete a funcţiunii aminice. Derivaţii cuaternari ce iau astfel naştere sînt amfiioni (G. Bredig, 1898) cărora le corespunde formula generală



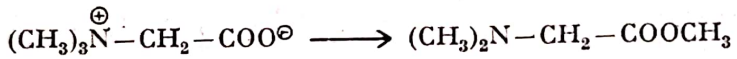
PROPRIETĂŢI GENERALE. Majoritatea betainelor sînt substanţe solide, care cristalizează reţinînd molecule de apă.

Fiind derivaţi ai amino-acizilor, prezintă activitate optică, cu excepţia betainei, glicocolului şi a trigonelinei.

Se dizolvă în apă şi alcool, dar sînt foarte greu solubile sau insolubile în eter şi cloroform, în special la rece.

Cu acizii minerali dau săruri, cu reacţie net acidă.

La temperaturi ridicate suferă transformări. Astfel betaina trece în esterul metilic al acidului dimetilaminoacetic



iar atunci cînd se depăşesc 290 °C se pune în libertate bioxid de carbon şi trimetilamină.

Din soluţiile lor pot fi precipitate de anumiţi reactivi. Astfel acizii fosfowolframic, fosfomolibdenic, iodura de bismut şi potasiu, clorura de aur etc. le precipită din soluţii acide sau neutre, iar clorura de platină şi clorura mercurică, din soluţii bazice. Reactivii de mai sus, ca şi alţii, precipită betainele sub forma unor cristale de formă şi culoare caracteristică, ceea ce permite punerea lor în evidenţă.

**Reprezentanţi.** Cea mai simplă şi prima dintre betainele izolate din plante este **betaina (licina).**

Numele de licină i-a fost dat de către A. Husemann şi W. Marme (1864) care au găsit-o în *Lycium barbarum*, ulterior C. Schibler (1869) izolează din *Beta vulgaris* o substanţă căreia îi dă numele de betainā. Cele două substanţe s-au dovedit a fi identice.

Cristalizează cu o moleculă de apă pe care o pierde prin încălzire la 100°C.

**Carnitina,** împreună cu betaina reprezintă betainele aciclice. Ea se deosebeşte de celelalte substanţe din această clasă prin faptul că este produsul de metilare al unui γ-amino-acid.

O a doua grupă a betainelor o formează hericina, hipaforina şi ergotionina, care sînt derivaţi ciclici, în care însă cele două funcţiuni ($-COO^{\ominus}$ şi $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ se găsesc într-o catenă laterală.

**Hericina** derivă din histidină. A fost găsită numai în ciuperci. Nu a putut fi obţinută decît sub forma sărurilor (cloruri, nitraţi etc.).

**Hipaforina** este betaina triptofanului. În afara surselor indicate în tabelă s-a mai găsit în *Beta vulgaris* şi este probabil substanţa din care

se formează indolul la fierberea melasei cu hidroxid de potasiu (E. O. v. Lippmann, 1896, 1916).

Din apă cristalizează sub forma de ace lungi grupate în snopi, reținînd două molecule de solvent.

Este o substanță reducătoare.

**Ergotionina** are structura asemănătoare hericinei de care se deosebește numai prin prezența unei grupări tiolice în ciclul imidazolic.

Cristalizează sub formă de prisme monocline incolore, cu două molecule de apă.

Prin ședere ajunge să aibă un miros neplăcut, de care este lipsită cînd e proaspăt obținută.

Dă o coloratie verde dacă se încălzește cu cloroform și hidroxid de potasiu, care se schimbă în albastru la adăugare de acizi.

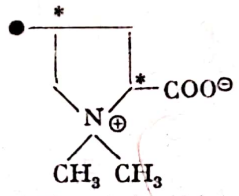
O a treia grupă a betainelor o formează stachidrina, cu derivații ei hidroxilați și trigonelina, în care azotul purtător al sarcinii pozitive intră în alcătuirea unui ciclu, iar funcțiunea carboxilică se leagă direct de acest ciclu.

**Stachidrina**, betaina prolinei, a fost găsită în natură atît sub forma racemică (±)-stachidrina cît și forma levogiră (—)-stachidrina. Prima a fost identificată în frunzele de *Citrus vulgaris*, în *Betonica officinalis* etc., iar (—)-stachidrina în *Galeopsis grandiflora*, *Medicago sativa* etc.

Cristalizează cu o moleculă de apă.

Soluțiile au caracter neutru și un gust dulce neplăcut.

În 4-hidroxi-stachidrină există doi atomi de carbon asimetrici (indicați prin cîte o steluță), ceea ce determină existența a patru stereoizomeri. **Betonicina** este unul dintre ei. Ea cristalizează reținînd două molecule de apă. Soluțiile ei sînt neutre. Are gust dulce.




4-Hidroxi-stachidrină

**Turicina** este al doilea stereoizomer al 4-hidroxi-stachidrinei găsit în natură. De betonicină poate fi separată fiind mai greu solubilă în etanol.

**3-Hidroxi-stachidrina** este tot un hidroxiderivat al stachidrinei, ca și betonicina și turicina, de care se deosebește prin locul ocupat de gruparea hidroxilică, așa cum se vede din formulele date în tabela 52. Și în acest caz există izomeri, dintre care s-au izolat doi: forma a, în care cele două funcțiuni (—$COO^{\ominus}$ și —OH) sînt în trans și forma b, în care ele sînt în cis.

(—)-**Homostachidrina** derivă de la acidul piperidincarboxilic, avînd un metilen în plus față de stachidrină.

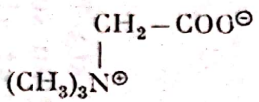
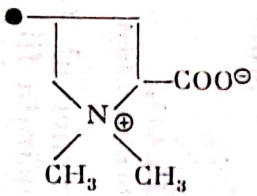
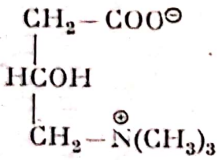
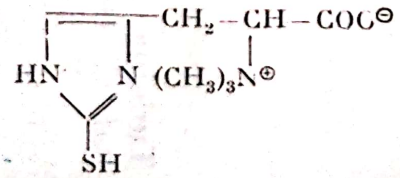
**Trigonelina (cafearina)**, metilbetaina acidului nicotinic, nu provine dintr-un amino-acid propriu-zis.

Din apă cristalizează cu o moleculă de solvent.

Are un gust dulceag neplăcut.

*Tabela 52*

**Betaine**

| Denumirea substanței | Formula chimică | Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|---|---|
| Betaină (Licină) | $C_5H_{11}O_2N$  | p.t. 293°C (anh.) | *Lycinium barbarum, Beta vulgaris, Chenopodium vulvaria, Atriplex canescens, Vicia faba etc.* | A. Husemann și W. Marmé (1863, 1864); C. Scheibler (1869, 1870) |
| Betonicină | $C_7H_{13}O_3N$  | p.t. 252°C (cu desc.) $[\alpha]_D$ −36,6° | *Betonica officinalis, Stachys silvatica* etc. | E. Schulze și G. Trier (1912) |
| Carnitină (Novaină, vitamină $B_\gamma$) | $C_7H_{15}O_3N$  | sirop $[\alpha]_D$ −20,9° (ac. clorhidric) | *Tenebrio molitor*, drojdia de bere, germenii de grîu etc. | G. Fraenkel și colab. (1948, 1951) |
| Ergotioneină (Tioninâ, Thiazină, Simpectotionină) | $C_9H_{15}O_2N_3S$  | p.t. 290°C $[\alpha]_D$ +110° | *Secale cornutum* | Ch. Tanret (1909); G. Tanret (1922, 1923); E. B. Newton și colab. (1926); G. Hunter și colab. (1949); H. Heath și colab. (1951) |

Scanned with OKEN Scanner

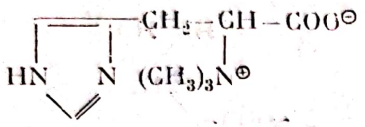
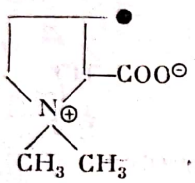
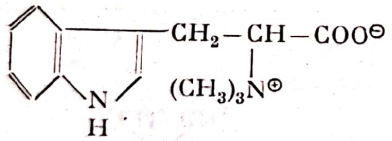
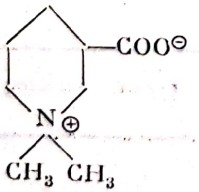
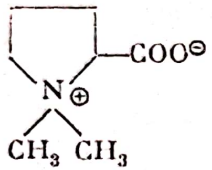
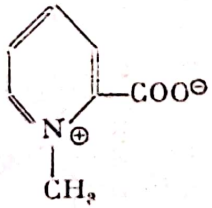
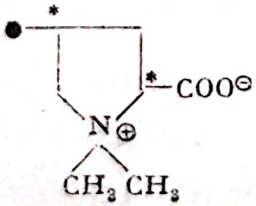
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Hercinină | $C_9H_{15}O_2N_3$  | $[\alpha]_D+41,1°$ (în prez. de 8 moli ac. clorhidric) | *Boletus edulis, Amalia muscaria* | F. Kutscher (1910); C. Reuter (1912); A. Küng (1914) |
| 3-Hidroxistachidrină (3-Oxistachidrină) | $C_7H_{13}O_3N$  | *Forma a* p.t. ~250 °C $[\alpha]_D+10°$ *Forma b* p.t. 209–210°C (desc.) $[\alpha]_D+53°$ | *Courbonia virgata* | J. W. Cornforth și A. J. Henry (1952) |
| Hipaforină | $C_{14}H_{18}O_2N_2$  | p.t. 255°C (desc.) $[\alpha]_D+91°$ | *Erythrina hypaphorus, variegata, indica, fusca, falcata* etc. | M. Greshoff (1898); J. Maranon și J. K. Santos (1932); P. Rao și colab. (1938); V. Deulofeu și colab. (1939); K. Folkers și F. Koniuszy (1940); K. Folkers și R. T. Major (1945) |
| (–)-Homostachidrină | $C_8H_{15}O_2N$  | p.t. 216–217°C (desc.) $[\alpha]_D-13,3°$ (etanol) | *Medicago sativa* | G. Wiehler și L. Marion (1958) |

*Tabela 52 (continuare)*

| Denumirea substanței | Formula chimică | Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|---|---|
| Stachidrină (Betaina prolinei) | $C_7H_{13}O_2N$  | p.t. 235°C (anh.) $[\alpha]_D^{\cdot} -26,5°$ | *Stachys tuberifera, Galeopsis grandiflora, Bentonica officinalis, Courbonia virgata* | A. v. Planta și E. Schulze (1893); G. Klein și colab. (1931); A. J. Henry și H. King (1950) |
| Trigonelină (Cofearină) | $C_7H_7O_2N$  | p.t. 220 °C (anh.) | *Trigonella, foenum graecum*, cafea, germenele de porumb etc. | E. Jahns (1885); F. E. Nottbohm și F. Mayer (1931); C. O. Blacke (1954) |
| Turicină |  | p.t. 260°C (anhidră, se desc. în prealabil) $[\alpha]_D +36,3°$ | *Bentonica officinalis* | A. Küng și G. Tuer (1913); D. Ackermann și W. Appel (1939) |

**Răspîndire.** Datele existente pînă în prezent nu permit încă să se tragă concluzii de ordin general asupra răspîndirii lor în regnul vegetal. Din acest punct de vedere a fost studiat mai mult produsul ce derivă de la glicocol, numit și betaină, de unde și numele întregii clase.

Betaina a fost găsită în numeroase specii, mai ales în *Chenopodiaceae* și *Gramineae*, în diferite specii de *Vicia* etc., în cantități care pot ajunge pînă la 5% (în frunzele etiolate de *Beta vulgaris*). Ea poate fi izolată din frunze, rădăcini, flori, fructe și semințe.

În tabela 53 se dă conținutul în betaină al diferitelor plante.

Conținutul depinde de vîrsta plantei. Astfel frunzele de *Beta vulgaris* în vîrstă de 25 zile conțin 0,25 g%, în timp ce acelea de 140 zile, 2,20 g% (raportat la substanța uscată). Datele acestea ca și altele confirmă observația lui V. Stanek (1906, 1911), după care cantitatea de betaină crește cu vîrsta ajungînd la un maxim în perioada înfloririi.

Cercetări relativ noi (B. T. Cromwell și S. D. Rennie, 1953) arată că betaina este adusă de la rădăcini în frunze.

*Tabela 53*

**Conținutul în betaine al cîtorva plante**

| Planta | Organul | g betaină la 1 kg substanță uscată |
|---|---|---|
| *Spinacea oleracia* | frunze (35 zile) | 0,27 |
| *Chenopodium vulvaria* | frunze (mature) | 1,86 |
| *C. bonus-henricus* | „ „ | 2,23 |
| *Atriplex canescens* | „ „ | 3,27 |
| *A. halimus* | „ „ | 4,90 |
| *Amaranthus caudatus* | | 0,54 |
| | „ „ | |
| *Lycium chinense* | „ „ | 1,95 |
| *Vicia faba* | cotiledoane | 0,22 |
| (plantule crescute la întuneric) | | 1,10 |
| | rădăcini | |
| *Triticum vulgare* | coleoptil | 0,83 |
| (plantule etiolate) | rădăcini | 0,42 |
| *Beta vulgaris* | frunze etiolate | 5,00 |

**Principii de izolare și identificare.** Pentru izolarea lor, materialul vegetal uscat (degresat cu cloroform dacă conține cantități mari de lipide), se extrage cu o soluție 1% HCl (G. Klein, 1931) sau cu alcool. După tratare cu cărbune, filtrarea și concentrarea extractului, betainele sînt precipitate cu unul din reactivii amintiți mai sus, sau sînt izolate folosind metodele cromatografice (pe coloană sau pe hîrtie).

Prin cromatografie pe hîrtie se poate determina betaina alături de trigonelină, hordenină și colină (R. Munier și M. Macheboeuf, 1949, 1950).

Tabela 52 completează datele cu privire la betaine.

## AMIDE

În natură se găsesc puține amide. Unele dintre ele sînt considerate alcaloizi.

Amidele sînt derivați funcționali ai acizilor. Se cunosc amide primare, secundare și terțiare. Marea majoritate a produșilor naturali fac parte din prima categorie.

Scanned with OKEN Scanner

PROPRIETĂŢI FIZICE. Amidele de origine vegetală sînt substanţe solide. Unele se dizolvă uşor în apă, chiar la rece, altele cer o încălzire. Cele mai multe se dizolvă în solvenţii organici.

PROPRIETĂŢI CHIMICE. Sînt substanţe care se manifestă atît printr-un caracter slab acid cît şi slab bazic. În absenţa apei dau cu sodiul metalic, spre exemplu săruri de forma [R—CONH]Na. Reacţionează de asemenea cu acizii tari, în condiţii perfect anhidre, formînd săruri. Astfel cu HCl dau $[R—CONH_3]Cl$. Nici unul din cele două tipuri de săruri nu sînt stabile în prezenţa apei, cînd are loc regenerarea amidei.

Hidroliza amidelor duce la acidul corespunzător

$$R—CONH_2 + H_2O \rightarrow R—COOH + NH_3$$

REPREZENTANŢI. Cea mai simplă amidă întîlnită în natură este **acetamida**, găsită în cantităţi mici în florile de *Chimonanthus fragrans* (G. Louveau, 1932).

Mai importante decît amidele aciclice date în tabela 54 sînt amidele ciclice, care de altfel sînt considerate de unii autori, ca şi alcaloizi aciclici. Ele pot fi grupate în patru tipuri.

**Tipul N-acetilmezcalinei,** conţine in moleculă ciclul benzenic.

Astfel **N-acetil-mezcalina,** care însoţeşte mezcalina în *Anhalonium lewinii*, capsaicina şi subafilina conţin un singur ciclu în moleculă.

**Capsaicina** se găseşte în fructele de *Capsicum anuum* în cantităţi care variază de la 0,05 la 0,1%. În apă rece este foarte puţin solubilă. Din eter de petrol poate fi recristalizată.

**Subafilina** se obţine sub forma unor ace galben-deschise, care se închid repede la culoare. Nu i se poate determina punctul de topire. Dă un monopicrat care cristalizează fie sub forma unor ace de culoare roşie, fie a unor prisme galbene, cu acelaşi punct de topire. La încălzire una din forme (roşie) trece în cealaltă (galbenă). Subafilina are în moleculă o grupare aminică liberă.

**Tipul colchicinei.** În 1820 P. J. Pelletier şi J. Caventou izolează principiul toxic din *Colchicum autumnale* pe care îl consideră a fi identic cu veratrina. Mai tîrziu (Ph. L. Geiger, 1833) s-a arătat că e vorba de o substanţă nouă, căreia i s-a dat numele de **colchicină.**

Ea este răspîndită în cantităţi diferite în diversele părţi ale plantei, aşa cum se vede din cîteva date prezentate mai jose :

| | | |
|---|---|---|
| seminţe | 0,4% | (J. Hertel, 1881) |
| bulbi | 0,2% | (Beckert, 1877) |
| flori | 0,1% | (Nagelvoort, 1901) |
| frunze | urme | (Laborde şi Hondes, 1887) |

Colchicina se poate recristaliza din acetat de etil. În stare perfect pură se obţine sub forma unor ace incolore. Se dizolvă uşor în apă, cloroform şi etanol, foarte greu în eter şi eter de petrol. Soluţia apoasă e neutră. Nu precipită cu acid picric şi acid hexacloroplatinic, spre deosebire de alcaloizi. Dă o reacţie de culoare caracteristică cu acidul sulfuric şi azotatul de potasiu. Soluţia galbenă care se obţine cu acidul sulfuric, trece treptat în verde, albastru, violet şi final din nou în galben la adăugarea unui cristal de salpetru.

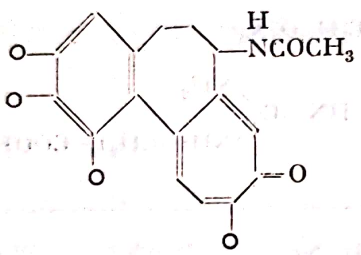
Scanned with OKEN Scanner

Structura a fost determinată în urma unor cercetări inițiate în mod sistematic de A. Windaus (1911—1924) și continuate între alții de J. W. Cook (1944), care îi dă formula incluzînd un ciclu format din 7 atomi (tropolona). Prezența nucleului tropolonic a fost confirmată și de spectrele în IR (G. P. Scott și D. S. Tarbell, 1950).

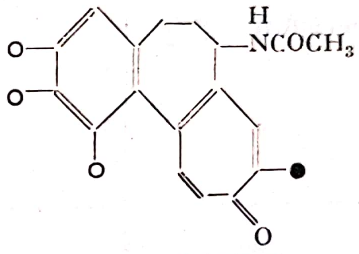
În 1956 a reușit sinteza totală a colchicinei (J. Schreiber și colab., 1956).

Colchicina este o otravă puternică. Influențează mitoza (diviziunea celulară), ceea ce face să fie utilizată pentru obținerea unor varietăți de plante uriașe (poliploidism).

**Colchiceina** este un produs de degradare al colchicinei, așa cum se poate vedea din compararea structurii lor



Colchicină

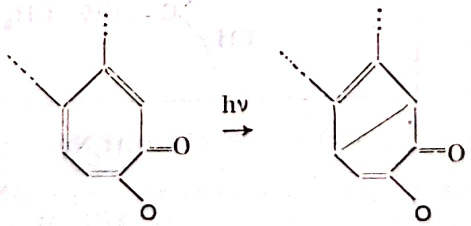


Colchiceină

Nu se poate preciza încă dacă colchiceina se găsește în plantă sau provine din colchicină în urma operațiilor efectuate cu ocazia separării, cu atît mai mult cu cît trecerea de la o substanță la alta se face deosebit de ușor (HCl 1%, Zeisel, 1886).

La recristalizare din solvenți apoși reține $1/2H_2O$. E mai greu solubilă în apă decît colchicina. Acizii și bazele o dizolvă cu aceeași ușurință. Dacă la o soluție clorhidrică se adaugă $FeCl_3$, apare o coloratie verde închis pînă la verde negru.

Prin iradierea colchicinei, au loc transformări la nivelul ciclului tropolonic — așa cum se vede din reacția dată mai jos prin formule parțiale — care duc la formarea **β- și γ-lumicolchicinei.** Cele două lumicolchicine sînt stereoizomere.



Colchicină β- și γ-Lumicolchiciuă

**Tipul malufilinei** se caracterizează prin prezența scheletului steroidic. **Malufilina** a fost pusă în evidență în *Malonetia bequaertiana* (R. Goutarel, 1961).

**Tipul palustrinei** cuprinde derivații în care legătura amidică este implicată într-un ciclu. În afara **palustrinei** sînt cunoscute **lunarina pandamina** și **creatinina.**

Alte date privind amidele ciclice sînt date în tabela 54.

*Tabela*

**Amide necitate**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Aciclice** | |
| Acetamidă | $C_2H_5ON$<br>$CH_3-CO-NH_2$ |
| Acid γ-guanidino-butiric | $C_5H_{11}O_2N_3$<br>$HN=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-COOH$ |
| Agmatină | $C_5H_{14}N_4$<br>$HN=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-NH_2$ |
| Amida ac. 2-ceto--4-metilen-glutaric | $C_6H_7O_4N$<br>$H_2N-CO-C(=CH_2)-CH_2-CO-COOH$ |
| Galegină | $C_6H_{13}N_3$<br>$(CH_3)_2C=CH-CH_2-NH-C(=NH)-NH_2$ |
| Guanidină | $CH_5N_3$<br>$HN=C(NH_2)-NH_2$ |
| 4-Hidroxigalegină | $C_6H_{13}ON_3$<br>$HN=C(NH_2)-NH-CH_2-CH=C(CH_2OH)-CH_3$ |

în alte capitole

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 81—83 °C | fracţiunea antrenabilă cu vapori din sfecla de zahăr, *Chimonanthus fragans* | K. Andrlik (1922); G. Louveau (1932) |
| p.t. 184°C (monoclorhidrat) | *Enteromorpha intestinalis* | M. Mourgue şi R. Dokhan (1955) |
| p.t. 291°C (sulfat) | *Secale cornutum, Ambrosia artemisifolia, Pisum sativum, Ricinus communis* | E. Engeland şi F. Kutscher (1910); M. Mourgue şi colab. (1954) |
| | *Tulipa gesneriana* | G. H. N. Towers şi F. C. Steward (1954) |
| p.t. 60—65°C | *Galega officinalis* | G. Tanret (1914); H. Müller (1926); E. Späth şi W. Spitzy (1925); G. Klein şi S. M. C. Schlögl (1931) |
| p.t. 214° (azotat) | *Vicia sativa, Boletus edulis, Hydnum aspartum, Soja, Galega officinalis, Enteromorpha intestinalis* | E. Schulze (1892); E. Winterstein şi colab. (1913); S. Inagaki (1935); E. Müller şi K. Armbrust (1940); M. Mourgue şi R. Dokhan (1955) |
| p.t. 133—134°C (clorhidrat) | *Galega officinalis* | K. Pufahl şi K. Schreiber (1961); K. Schreiber şi colab. (1964) |

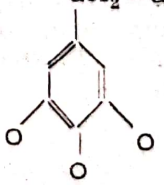
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N-Izobutil-deca-trans-2, trans-4-dienamida | $C_{14}H_{25}ON$<br>$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH)_2-CO-NH-CH_2-CH(CH_3)_2$ |
| Palmitamină (Amida ac. palmitic) | $C_{16}H_{33}ON$<br>$CH_3-(CH_2)_{14}-CO-NH_2$ |
| Sferofizină | $C_{10}H_{22}N_4$<br>$(CH_3)_2CH-CH=CH-NH-(CH_2)_4-NH-C(=NH)-NH_2$ |
| Teanină (Etilamida acidului glutamic) | $C_7H_{14}O_3N_2$<br>$HOOC-(CH_2)_2-CH(NH_2)-CO-NH-CH_2-CH_3$ |
| **Ciclice**<br>*Tipul N-acetil-mezcalinei*<br>N-acetil-mezcalină | $C_{13}H_{19}O_4N$<br>$CH_2-CH_2-N(H)-CO-CH_3$  |
| N-acetil-tiramină | $C_{10}H_{13}O_2N$<br>$C_6H_4(OH)-CH_2-CH_2-N(H)-CO-CH_3$ |

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 90—90,5°C | *Fagara xanthoxyloides* | R. Paris şi H. Moyse-Mignon (1947); K. Bowden şi W. J. Ross (1963) |
| p.t. 104—106°C | *Casimiroa edulis* | F. A. Kincl şi colab. (1956) |
| p.t. 192—195°C (carbonat) | *Sphaerophysa salsula, Eremosparton flaccidum* | M. M. Rubinstein şi P. Menşikov (1944); V. M. Merlis (1952) |
| p.t. 217—218°C (cu desc.) $[\alpha]_D+7°$ | frunze de ceai | Y. Sabato (1951); Y. Sabato şi colab. (1951); T. Hashizume (1953) |
| p.t. 93—94°C | *Anhalonium lewinii* | E. Späth şi J. Bruck (1937, 1938) |
| p.t. 134—135°C | *Streptomyces griseus* | J. Comin şi W. Keller-Schierlein (1959) |

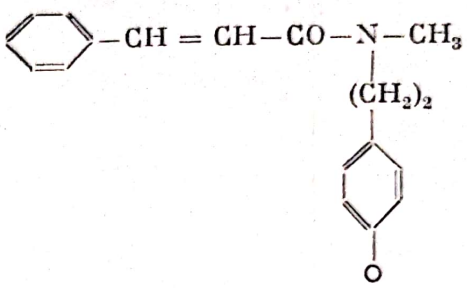
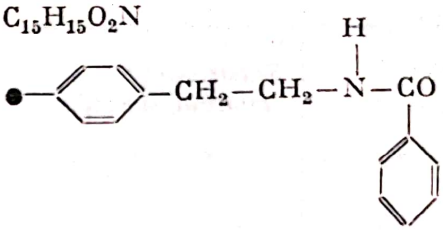
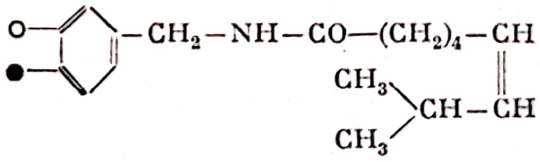
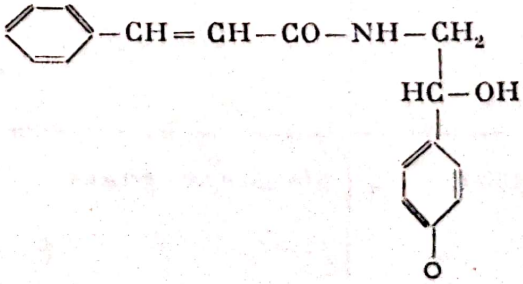
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N-(2-p-Anisiletil) -N-metil cinamamidă | $C_{19}H_{21}O_2N$  |
| N-Benzoil-tiramină | $C_{15}H_{15}O_2N$  |
| Capsaicină (Capsacutină) | $C_{18}H_{27}O_3N$  |
| Egelină | $C_{18}H_{19}O_3N$  |

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 76 °C | *Zanthoxylum clava-herculis* | F. B. La Forge și W. F. Barthel (1944) |
| p.t. 161—162 °C | *Casimiroa edulis* | F. A. Kincl și colab. (1956) |
| p.t. 65 °C | *Capsicum annuum, fastigiatum* și *frutescens* | Braconnot (1817); J. C. Thresh (1876, 1878); K. Micko (1899); E. Späth și St. F. Darling (1930); C. Alberte (1939); L. Crombie și colab. (1955) |
| p.t. 174—175 °C | *Aegle marmelos* | A. Chatterjee și G. Bose (1952); R. N. Chakravarti și B. Dasgupta (1955, 1958) |

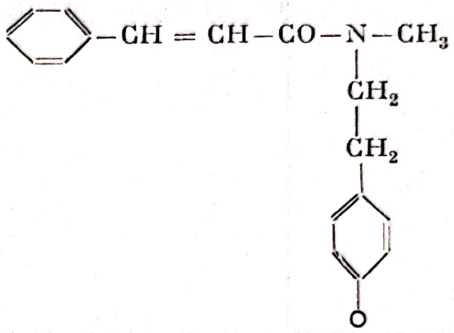
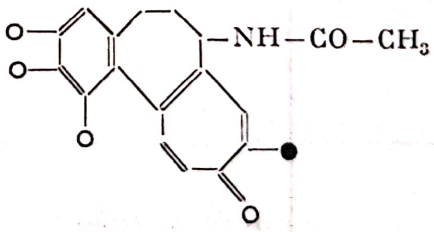
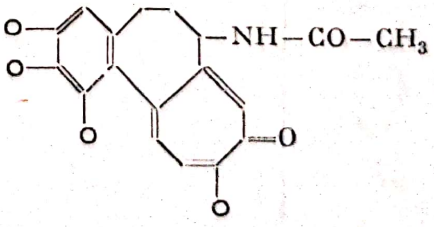
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Herclavină | $C_{19}H_{21}O_2N$  |
| Subafilină | $C_{14}H_{20}O_3N_2$ |
| *Tipul colchicinei* | |
| Colchiceină | $C_{21}H_{23}O_6N$  |
| Colchicină | $C_{22}H_{25}O_6N$  |

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 76 °C | *Zanthoxylum clava-herculis* | F. B. La Forge și W. F. Barthel (1944) |
| nu are p.t. | *Salsola subaphylla* | A. A. Riabinin și E. M. Ilina (1949, 1951); A. Hillmann Elies și G. Hillmann (1953) |
| p.t. 178 °C (anh.) | *Colchicum autumnale* | F. Šantavý și Mačak (1954) |
| p.t. 155—157 °C $[\alpha]_D$ —120,6° (cloroform) | *Colchicum autumnale, speciosum* și *alte specii de Colchicum, Gloriosa superba, Androcymbium gramineum, Merendera attica* | P. J. Pelletier și J. Caventou (1820); Ph. L. Geiger (1833); E. Perrot (1936); G. V. Lazurevskii și V. A. Maslennikova (1938); N. Taran (1940); G. P. Scott și D. G. Tarbell (1950); J. Schreiber și colab. (1959) |

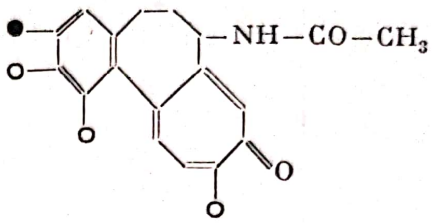
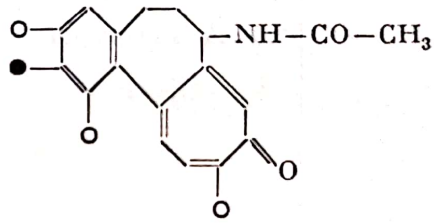
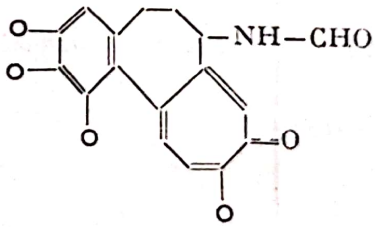
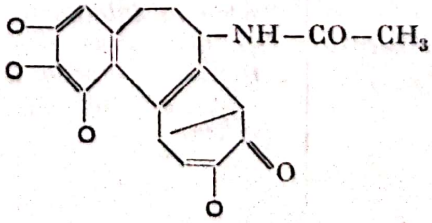
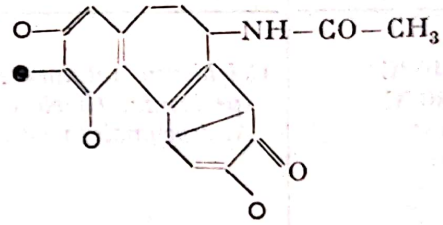
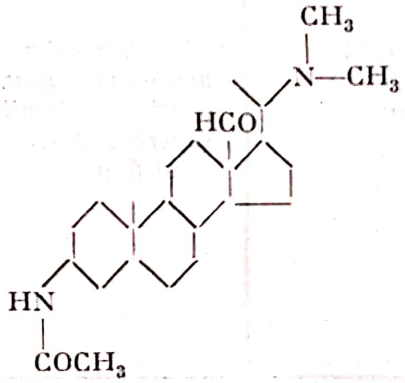
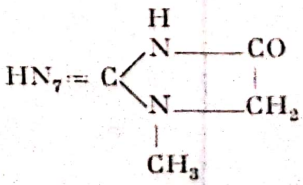
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 2-Desmetil-colchicină (Substanța C) | $C_{21}H_{23}O_6N$  |
| 3-Desmetil-colchicină (Substanța E) | $C_{21}H_{23}O_6N$  |
| N-Formil-desacetil-colchicină (Substanța B) | $C_{21}H_{23}O_6N$  |
| β-Lumicolchicină (Lumicolchicină I, Substanța I) | $C_{22}H_{25}O_6N$  |

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 180—190 °C şi 275—280°C $[\alpha]_D$ —130 ° (cloroform) | *Colchicum autumnale, şi alte specii de Colchicum, Androcymbium gramineum, Gloriosa rotschildiana, simplex, superba, Merendera attica, caucasica, sobolifera* | F. Šantavý şi T. Reichstein (1950) V. Delong şi colab. (1955) |
| p.t. 110—140 °C şi 178—180 °C $[\alpha]_D$ — 133° (cloroform) | *Colchicum autumnale, arenarium, speciosum, Gloriosa superba, Androcymbium gramineum* | F. Šantavý şi T. Reichstein (1950); Potesilova şi colab. (1954) |
| p.t. 264—267°C $[\alpha]_D$—171° (cloroform) | *Colchicum autumnale, arenarium, hierosolymitanum, speciosum, Gloriosa rotschildiana, simplex, superba, Merendera caucasica, sobolifera* | F. Šantavý şi T. Reichstein (1950); Potesilova şi colab. (1954) |
| p.t. 184—186 °C $[\alpha]_D$ + 309° (cloroform) | *Colchicum autumnale, luteum, vernum, Gloriosa rotschildiana, simplex, superba, Merendera attica* | F. Šantavý şi T. Reichstein (1950); V. Delong şi colab. (1955) |

Scanned with OKEN Scanner

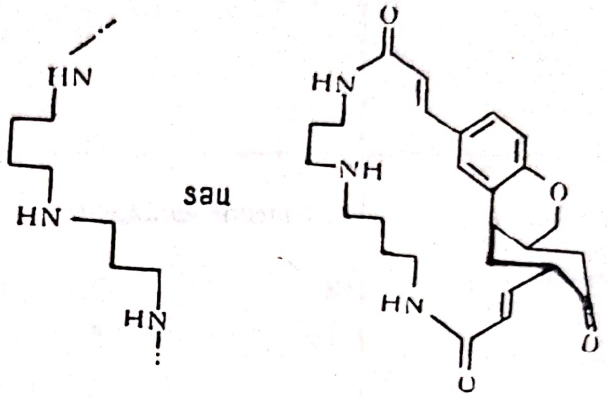
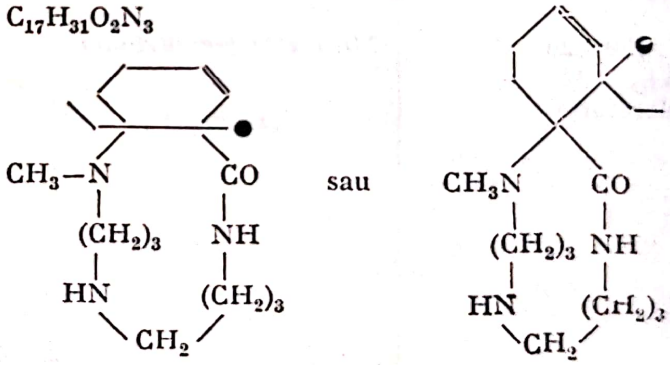
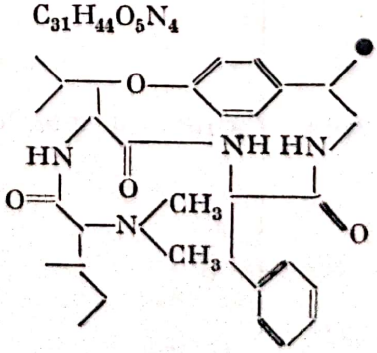
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| γ-Lumicolchicină (Lumicolchicina II, Substanța J) | $C_{22}H_{25}O_6N$ vezi p. 2069 |
| Substanța D | $C_{21}H_{23}O_6N$  |
| *Tipul malufilinei* | |
| Malufilină | $C_{25}H_{42}O_2N_2$  |
| *Tipul palustrinei* | |
| Creatinină | $C_4H_7ON_3$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 276—278 °C<br>$[\alpha]_D$ — 450°<br>(cloroform) | *Colchicum autumnale, vernum, Merendera attica* | F. Šantavý (1950) |
| p.t. 235—237 °C<br>$[\alpha]_D$ + 294 °<br>(cloroform) | *Colchicum autumnale* | F. Šantavý (1950) |
| p.t. 259—261 °C<br>$[\alpha]_D$ +32°<br>(cloroform) | *Malouetia bequaertiana* | R. Goutarel (1961);<br>M. M. Janot (1962) |
| p. desc.~280°C | germene de grîu, lucernă, cartofi | M. X. Sullivan (1911);<br>W. Linneweh (1927) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lunarină | $C_{25}H_{31}O_4N_3$  |
| Palustrină | $C_{17}H_{31}O_2N_3$  |
| Pandamină | $C_{31}H_{44}O_5N_4$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 54 (continuare)*

| Constante fizice | Găsită în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 225—227°C (hidrat)<br>$[\alpha]_D$ +300° (cloroform) | *Lunaria biennis* | E. Hairs și H. G. Boit (1954); P. Poiter și colab. (1963) |
| p.t. 121 °C<br>$[\alpha]_D$ +15,8° | *Equisetum palustre* | P. Glet și colab. (1936); P. Karrer și C. H. Eugster (1948); W. Dietsche și C. H. Eugster (1960) |
| p.t. 256 °C<br>$[\alpha]_D$ —103° (cloroform) | *Panda oleosa Pierre* | M. Païs și colab. (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XX

# ALCALOIZI

Alcaloizii vegetali sînt substanţe cu caracter bazic adus de prezenţa azotului în moleculă. Nu toate substanţele de acest fel se încadrează însă aici. O delimitare e greu de făcut şi este convenţională, cu atît mai mult cu cît ei nici nu formează o clasă unitară din punct de vedere chimic, prezentînd structuri extrem de variate.

În cele ce urmează se descriu numai aceia dintre alcaloizi care conţin azotul legat heterociclic, ceilalţi fiind trataţi în capitolul XIX.

Acţiunea stimulatoare sau toxică a multor produse de origine vegetală (opiu, coaja de chinină, curara etc.), folosite din cele mai vechi timpuri de diferite popoare, se datoreşte în primul rînd alcaloizilor.

Cercetările sistematice pentru izolarea lor încep în secolul XVII, în urma cărora se ajunge la obţinerea în stare cristalină a morfinei din opiu (Ch. Derosne, 1804, F. W. Sertürner, 1806). După morfină au fost puşi în evidenţă numeroşi alţi alcaloizi, astăzi cunoscîndu-se peste 1 000. Numai în ultimii 25—30 ani s-au izolat vreo 500 de produşi noi.

Noţiunea de alcaloid a fost introdusă de W. Meissner (1818), ţinînd seama de caracterul lor bazic şi prin aceasta de asemănarea cu alcaliile.

Ca şi alţi produşi naturali, numeroşi alcaloizi au fost obţinuţi şi pe cale sintetică. Primul succes din acest punct de vedere îl reprezintă sinteza coniinei (A. Ladenburg, 1886). Numeroase cercetări din ultima vreme sînt preocupate de sinteza totală ca şi de stabilirea configuraţiei absolute a alcaloizilor.

## PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE GENERALE

Majoritatea alcaloizilor sînt substanţe solide, formînd deseori cristale caracteristice. Nicotina, coniina, higrina şi sparteina se numără printre puţinii alcaloizi lichizi. Cu rare excepţii (ex. berberina, sanguinarina) sînt incolori.

Scanned with OKEN Scanner

Mulţi dintre ei pot fi distilaţi în vid fără să se altereze, în special cei cu greutatea moleculară mică şi care nu conţin oxigen. În general nu se dizolvă în apă, dar sînt solubili în solvenţi organici ca benzenul, cloroformul, etanolul, alcoolul amilic, eterul etilic, acetona, esterul acetic etc. Se cunosc mulţi alcaloizi optic activi, ce apar în plante fie sub forma unuia din antipozi, fie sub formă de racemat. Spectrele lor în UV [A. V. Sangster şi K. L. Stuart (1965)] şi IR dau indicaţii preţioase asupra structurii.

Au caracter bazic unii foarte slab, alţii extrem de pronunţat. În tabela 55 se dau constantele de disociere pentru cîţiva alcaloizi (J. M. Kolthoff, 1930).

*Tabela 55*

**Constante de disociere a citorva alcaloizi**

| Numele | Constanta de disociere $K_b$ |
|---|---|
| Aconitină | $1{,}3.10^{-6}$ |
| Atropină | $4{,}5.10^{-5}$ |
| Brucină | $9{,}1.10^{-7}$ şi $2{,}0.10^{-12}$ |
| Chinină | $1{,}0.10^{-6}$ şi $1{,}3.10^{-10}$ |
| Cinconină | $1{,}4.10^{-6}$ şi $1{,}1.10^{-10}$ |
| Cocaină | $2{,}6.10^{-6}$ |
| Codeină | $9{,}0.10^{-7}$ |
| Coniină | $1{,}0.10^{-3}$ |
| Morfină | $7{,}4.10^{-7}$ |
| Nicotină | $7{,}0.10^{-7}$ şi $1{,}4.10^{-11}$ |
| Papaverină | $8{,}0.10^{-9}$ |
| Sparteină | $5{,}7.10^{-3}$ şi $1{,}0.10^{-6}$ |
| Strichnină | $1{,}0.10^{-6}$ şi $2{,}1.10^{-12}$ |

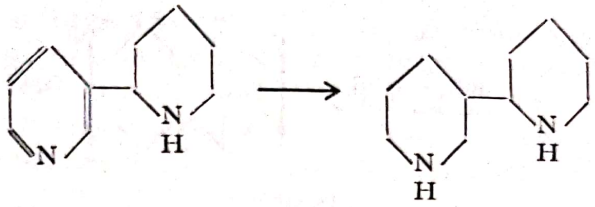
Datorită acestui fapt dau cu acizii săruri, care se dizolvă în apă şi în etanol, însă sînt greu solubile în solvenţii organici tipici. Din soluţiile lor prin alcalinizare se pune în libertate baza. În cazul în care în molecula alcaloidului se găsesc grupări fenolice se recomandă folosirea în acest scop a amoniacului.

Sînt cunoscuţi numeroşi reactivi cu care alcaloizii precipită din soluţiile lor sau dau colorаţii caracteristice, utilizaţi la identificarea şi dozarea lor.

Aşa cum s-a mai spus, alcaloizii prezintă structuri extrem de diferite, ceea ce face ca o bună parte a proprietăţilor chimice să difere de la o clasă la alta. Există însă cîteva reacţii folosite în general pentru stabilirea structurii lor, dintre care se vor da în continuare cele mai importante, exemplificîndu-se cu cazuri concrete.

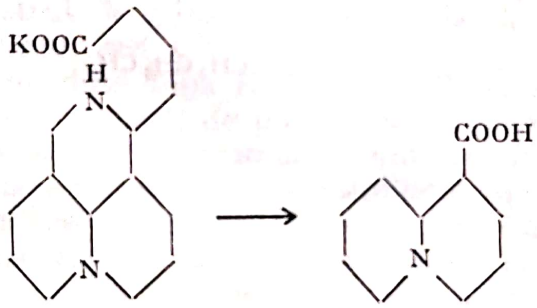
*Hidrogenare.* În clasa alcaloizilor se face apel la cele mai variate metode de hidrogenare, folosind hidrogenul „în stare născîndă", hidrogenul molecular în prezenţa catalizatorilor, mai nou hidrura de litiu şi aluminiu etc. Aşa spre exemplu la transformarea anabasinei în α, β′ -dipiperidină s-a folosit hidrogenul molecular, iar drept catalizator nichel

Raney. Reacţia are loc la 100—130°C şi 105—110 atm (A. S. Sadîkov şi O. S. Otroşcenko, 1959).



Anabasină α, β′-Dipiperidină

*Oxidare.* Prin oxidare molecula complexă a alcaloidului se desface în componente mai simple, mai uşor de identificat. În acest scop sînt utilizaţi reactivi obişnuiţi (acidul azotic, anhidrida cromică, permanganatul de potasiu, tetraacetatul de plumb). Spre exemplu pentru oxidarea matrinatului de potasiu, obţinut în urma acţiunii KOH asupra matrinei, se foloseşte anhidrida cromică în $H_2SO_4$ 56%, cînd se ajunge la acid lupinic alături de alţi produşi de oxidare (acizii oxalic, succinic şi glutaric) (A. S. Sadîcov şi Ia. I. Pakanaev, 1959)



Matrinat de potasiu Acid lupinic

*Degradare Hofmann.* Reacţia cea mai importantă pentru stabilirea structurii alcaloizilor, dînd indicaţii preţioase în primul rînd asupra poziţiei atomilor de azot din moleculă, este degradarea Hofmann.

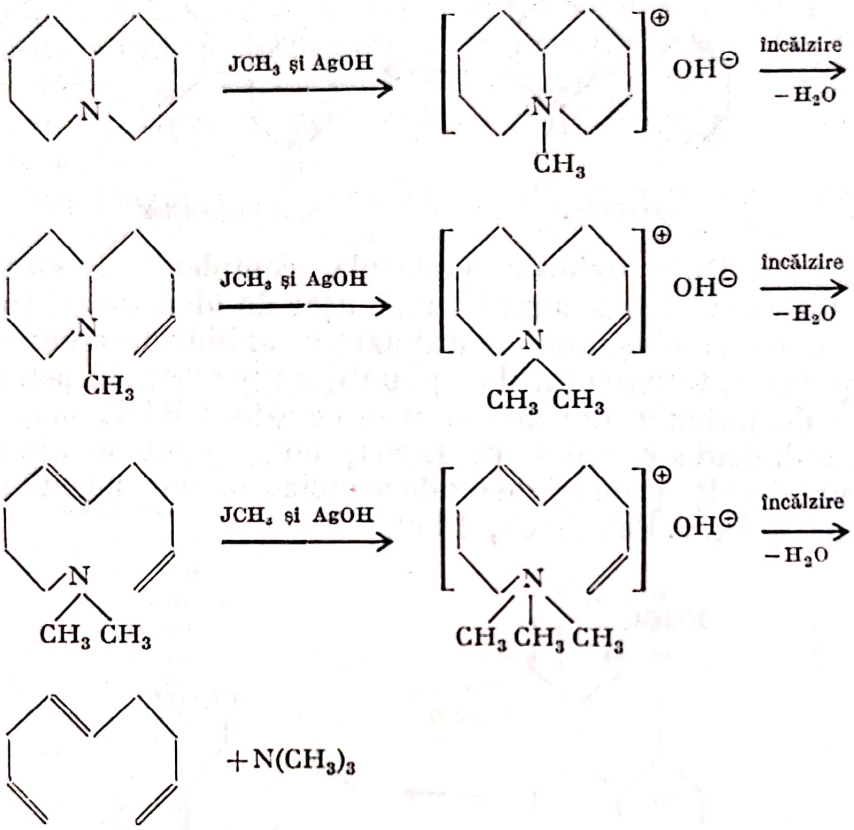
În anul 1851 A. W. Hofmann a arătat că prin încălzirea bazelor cuaternare de amoniu se formează o amină terţiară, o hidrocarbură nesaturată şi apă

$$[(CH_3)_3NC_2H_5]OH \rightarrow (CH_3)_3N + CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Această reacţie este cunoscută sub numele de degradarea Hofmann, care a fost generalizată mai ales prin lucrările lui H. Emde (1909, 1911 ş. a.).

O asemenea transformare o suferă şi alcaloizii dacă sînt trecuţi în prealabil prin metilare (cu $JCH_3$ spre exemplu) şi tratare cu AgOH în bazele cuaternare de amoniu corespunzătoare. Nu întotdeauna după acest şir de reacţii azotul conţinut în moleculă apare sub formă de trimetil-amină; sînt cazuri în care operaţiile descrise mai sus trebuie repetate de două sau chiar de trei ori, după cum azotul se află într-un lanţ deschis, într-un

ciclu sau este comun pentru două cicluri. Faptul reiese clar din schema sumară dată mai jos în cazul chinolizidinei




Folosind această cale (C. Mourean şi A. Valeur, 1905—1912), urmată de hidrogenarea catalitică (P. Karrer, 1930), s-a obţinut din sparteină 6,8-dimetil-tridecan, ceea ce a permis stabilirea structurii ei

Sparteină



6,8-Dimetil-tridecan

În ultima vreme a fost încercată acţiunea unor microorganisme şi a unor extracte acelulare de bacterii asupra alcaloizilor. Cercetări de acest fel s-au făcut asupra nicotinei (L. I. Horchstein şi S. C. Rittenberg, 1959, 1960), a triptaminei (D.I. Siehr, 1961), a alcaloizilor cu schelet yohimbanic (Y. H. Lov şi H. Reidenberg, 1959) etc.

Pe această cale s-a reuşit să se facă unele transformări, care pe altă cale întîmpină dificultăţi. Astfel la yohimbină *Streptomyces aureofaciens* şi *S. rimosus* determină o hidroxilare în 18 (S.C. Pan şi F. L. Weisenborn, 1958).

## RĂSPÎNDIRE

Alcaloizii au o largă răspîndire în regnul vegetal, unde se găsesc mai ales sub formă de săruri. Acizii care pot fi luaţi în considerare ca salificînd alcaloizii sînt cei care apar în mod obişnuit în plante : acid acetic, oxalic, lactic, malic, tartric, citric etc. În afară de aceştia sînt acizii care se întîlnesc mai rar în regnul vegetal, fiind caracteristici mai mult pentru anumite specii. Astfel acidul fumaric (*Fumaria officinalis* etc.), acidul aconitic (*Aconitum sp.*), acidul meconic (*Papaver somniferum*), acidul cevadinic (*Veratrum sabadilla*) etc., care pot şi ei juca un asemenea rol. După datele lui J.J. Willaman şi B. G. Schubert (1955), au fost găsiţi alcaloizi în 97 familii, 519 genuri şi peste 1200 de specii. Studiile sistematice din acest punct de vedere sînt încă la început. Numai în Australia (L. J. Webb, 1949, 1952) şi U. R. S. S. (W. S. Sokolov, 1952) a fost cercetată flora unor regiuni întinse.

Cu toate că încă nu este posibilă o privire de ansamblu destul de cuprinzătoare, totuşi se pot trage concluzii de ordin general.

Marea majoritate a alcaloizilor se întîlneşte la dicotiledonate, un număr mult mai restrîns la monocotiledonate, iar la gimnosperme, pteridofite şi fungii foarte rar.

În tabela 56 sînt date după K. Paech şi M. V. Tracey (1955),principalele ordine (familii şi genuri) de plante, care conţin alcaloizi.

Cîţiva dintre alcaloizii cu structură simplă pot fi găsiţi în specii diferite din punct de vedere sistemic. De obicei însă ei caracterizează o specie, sau pot fi întîlniţi în specii înrudite. Uneori sînt atît de caracteristici încît pot fi folosiţi în rezolvarea unor probleme de sistematică.

Cazuri în care o plantă conţine un singur alcaloid sînt extrem de rare. Ca un exemplu poate fi dat ricinul (*Ricinus communis*), în care s-a găsit doar ricinina.

În mod obişnuit în plante se întîlnesc familii de alcaloizi înrudiţi structural. Ba mai mult, nu sînt rare cazurile în care coexistă mai multe tipuri de alcaloizi. Astfel în *Erythroxylum coca* apar atît alcaloizi cu un nucleu pirolidinic cît şi cu nucleu tropanic. Asemenea plante prezintă un deosebit interes teoretic şi indirect practic, oferind indicaţii preţioase asupra felului în care iau naştere unele din aceste substanţe. În coaja de chinină se găsesc peste 20 de alcaloizi. Alcaloidul care predomină cantitativ într-o plantă se numeşte alcaloid principal, iar ceilalţi alcaloizi secundari.

Şi din rezultatele cercetărilor întreprinse de W. S. Sokolov (1957), reiese că formarea alcaloizilor este condiţionată de factori geografici şi climaterici. Precipitaţiile bogate, ca şi temperaturile joase determină o scădere a cantităţii de alcaloizi din plante. Cantitatea totală de alcaloizi creşte pînă la perioada de înflorire şi începutul coacerii fructelor. S-a constatat că şi compoziţia amestecului de baze, în timpul dezvoltării plantei se schimbă în mod evident.

Alcaloizii se găsesc cel puţin într-un anumit stadiu de dezvoltare a plantei în toate organele. Cantităţi mai mari apar în frunze, seminţe, coajă şi rădăcini. În polen au fost mai rar întîlniţi.



Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 56*

**Ordinul şi familiile de plante conţinînd alcaloizi**

| Ordinul | Familia | Principalele genuri ce conţin alcaloizi |
|---|---|---|
| | **1. Dicotyledonate** | |
| *Piperales* | *Piperaceae* | *Piper* |
| *Garryales* | *Garryaceae* | *Garrya* |
| *Aristolochiales* | *Aristolochiaceae* | *Aristolochia* |
| *Centrospermales* | *Chenopodiaceae* | *Anabasis, Salsola* |
| | *Aizoaceae* | *Mesembryanthemum* |
| *Ranales* | *Nymphaeaceae* | *Nymphaea* |
| | *Ranunculaceae* | *Aconitum, Delphinium, Hydrastis, Coptis* |
| | *Berberidaceae* | *Berberis, Mahonia* |
| | *Menispermaceae* | *Chondrodendron, Iateorhiza, Sinomenium* |
| *Magnoliales* | *Magnoliaceae* | *Magnolia* |
| | *Calycanthaceae* | *Calycanthus* |
| *Anonales* | *Anonaceae* | *Anona, Xylopia* |
| | *Monimiaceae* | *Laurelia, Atherosperma, Daphandra, Peumus (Boldea)* |
| | *Lauraceae* | *Actinodaphne, Litsea, Nectandra* |
| | *Hernandiaceae* | *Hernandia, Illigera* |
| *Rhoeadales* | *Papaveraceae* | *Papaver, Chelidonium, Dicentra, Corydalis, Bocconia* |
| *Leguminosales* | *Leguminosae* | *Lupinus, Cytisus, Ulex, Physostigma, Erythrophloeum, Anagyris, Sophora, Erythrina* |
| *Geraniales* | *Erythroxylaceae* | *Erythroxylum* |
| | *Ruthaceae* | *Pilocarpus, Skimmia, Galipea, Casimiroa, Evodia, Peganum, Acronychia* etc. |
| *Sapindales* | *Buxaceae* | *Buxus* |
| | *Celastraceae* | *Celastrus, Catha* |
| *Rhamnales* | *Rhamnaceae* | *Rhamnus* |
| *Opuntiales* | *Cactaceae* | *Anhalonium* |
| *Myrtiflorae* | *Punicaceae* | *Punica* |
| *Umbelliflorales* | *Umbelliferae* | *Conium* |
| *Contortales* | *Longaniaceae* | *Strychnos, Gelsemium* |
| | *Apocynaceae* | *Holarrhena, Tabernanthe, Aspidosperma, Geissospermum* |
| *Tubiflorales* | *Asclepiadaceae* | *Asclepias* |
| | *Convolvulaceae* | *Convolvulus* |
| | *Boraginaceae* | *Echium, Anchusa* |
| | *Solanaceae* | *Atropa, Datura, Solanum, Hyoscyamus, Nicotiana, Duboisia* |
| *Rubiales* | *Rubiaceae* | *Cinchona, Psychotria, Corynanthe* |
| | *Lobeliaceae* | *Lobelia* |
| | *Compositae* | *Senecio, Artemisia* |
| | **2. Monocotyledonate** | |
| *Glumiflorales* | *Gramineae* | *Lolium* |
| *Palmales* | *Palmae* | *Areca* |
| *Liliiflorales* | *Stemonaceae* | *Stemona* |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 56* (continuare)

| Ordinul | Familia | Principalele genuri ce conţin alcaloizi |
|---|---|---|
| | *Liliaceae* | *Fritillaria, Colchicum, Schoenocaulon, Veratrum* |
| | *Amaryllidaceae* | *Narcissus, Lycoris, Clivia, Amaryllis, Buphane* |
| | *Dioscoreaceae* | *Dioscorea* |
| *Microspermae* | *Orchidaceae* | *Orchis* |
| | **3. Gymnosperme** | |
| *Coniferales* | *Taxaceae* | *Taxus* |
| *Gnetales* | *Gnetaceae* | *Ephedra* |
| | **4. Pteridophyte** | |
| *Equisetales* | *Equisetaceae* | *Equisetum* |
| *Lycopodiales* | *Lycopodiaceae* | *Lycopodium* |
| | **5. Fungii** | |
| *Ascomycete* | *Hypocreaceae* | *Claviceps* |

În general sînt preferate ţesuturile parenchimatice şi regiunile periferice ale corpului plantei. Se întîlnesc în scleridele din coajă, mai rar în celulele cu oxalat de calciu şi nu apar în celulele ciuruite. Cantităţi mari au fost identificate în ţesutul meristematic şi în sucurile lăptoase (G. Klein, 1933).

## CLASIFICARE

Criteriile care pot sta la baza clasificării alcaloizilor ţin seama de structura lor chimică, de înrudirea genetică sau de grupele sistematice în care se încadrează plantele în care apar. În cele ce urmează, în general, alcaloizii sînt împărţiţi în diverse clase după natura heterociclului care intră în constituţia lor. Numeroşi alcaloizi au o structură foarte complicată şi adesea reprezentată de molecule la formarea cărora participă mai multe heterocicluri simple, de aceea chiar gruparea lor într-o clasă mare întîmpină greutăţi şi apartenenţa la un tip sau altul poate fi discutată.

Alcaloizii se pot grupa în următoarele clase mari :

I. Alcaloizi cu nucleu pirolidinic.
II. Alcaloizi cu nucleu piperidinic şi piridinic
III. Alcaloizi cu nuclee pirolidinice, pirolice, piperidinice sau piridinice legate direct sau printr-o catenă.
IV. Alcaloizi cu nucleu tropanic.
V. Alcaloizi cu nucleu chinolinic
VI. Alcaloizi cu nucleu izochinolinic
VII. Alcaloizi cu nucleu chinolizidinic
VIII. Alcaloizi de tipul protopinei

Scanned with OKEN Scanner

IX. Alcaloizi cu nucleu indolic
X. Alcaloizi cu nucleu pirolizidinic
XI. Alcaloizi cu nucleu indolizidinic
XII. Alcaloizi cu nucleu imidazolic
XIII. Alcaloizi cu nucleu chinazolinic
XIV. Alcaloizi oxazolici
XV. Alcaloizi de tipul galantaminei
XVI. Alcaloizi cu nucleu steroidic
XVII. Alcaloizi terpenoidici

Nu sînt cuprinşi aici alcaloizii de tip purinic, care au fost trataţi într-un alt capitol, p. 488.

În cele ce urmează sînt descrise diferite clase de alcaloizi. În text apar în general, alcaloizii mai importanţi, ceilalţi fiind trecuţi în tabele. Din cauză că structura multor alcaloizi este susceptibilă de modificări, în tabele sînt date şi formulele brute.

## ALCALOIZI CU NUCLEU PIROLÍDINIC

Alcaloizii pirolidinici au fost găsiţi în *Papaveraceae*, *Caricaceae*, *Erythronylaceae*, *Umbelliferae*, *Piperaceae*, *Convolvulaceae*, *Solanaceae*, *Valerianaceae*, *Goodeniaceae*.

La baza lor stă pirolidina.

Pirolidină

**Pirolidina** însăşi se găseşte în natură. A fost identificată în nicotina brută şi în frunzele de morcovi (A. Pictet şi G. Court, 1907).

Marea majoritate a acestor alcaloizi sînt metilaţi la azot, fiind astfel derivaţi ai N-metil-pirolidinei, care de altfel a fost pusă în evidenţă de A. Goris şi A. L. Larsonneau (1921) în frunzele de *Atropa belladonna*.

N-Metil-pirolidină

Dintre alcaloizii cu nucleu pirolidinic, cei mai cunoscuţi sînt higrina şi cuschigrina.

În frunzele de Cusko din Peru **higrina** apare în cantitate de 0,2%. Este un lichid incolor, care se înbrunează la aer. După E. Späth şi F. Kittel (1943) activitatea optică (slab levogiră) care i se atribuia, s-ar datora impurităţilor (higrolină).

Higrina poate fi separată în cei doi antipozi cu ajutorul acidului tartric (+) sau (−). Pornind de la constatarea că higrina optic activă se racemizează uşor în mediu bazic (F.Galinovsky şi H.Zuber, 1953), dar nu în mediu acid, se presupune că în sucul celular acid al plantei alcaloidul s-ar găsi sub forma optic activă şi că racemizarea ar avea loc în timpul prelucrării materialului vegetal, sub acţiunea alcaliilor.

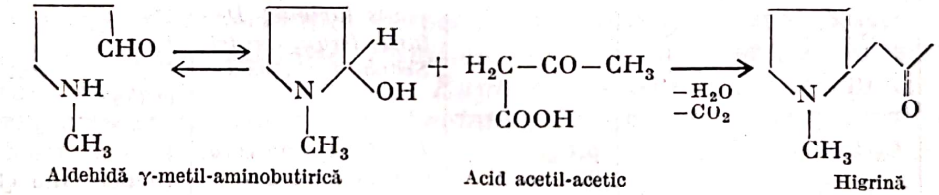
Structura a fost confirmată prin sinteză (R. Robinson, 1936 ; F. Galinovsky şi colab., 1951).

**Cuschigrina** este alcaloidul principal din *Cusko boliviene*, unde este însoţit de higrină.

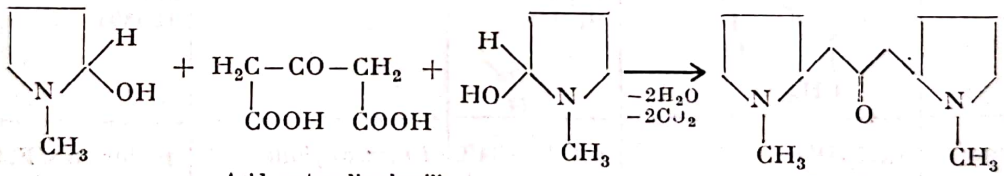
Se prezintă sub forma unui ulei incolor, care dă cu apa un hidrat de forma $(C_{13}H_{24}ON_2)_2.7H_2O$, care se topeşte la 40—41°C.

Ca şi în cazul higrinei, se crede că în plantă, cuschigrina ar apare sub forma optic activă.

Higrina şi cuschigrina pot fi obţinute sintetic, în „condiţii fiziologice", după schema de mai jos (F. A. L. Anet şi colab., 1949), pornind de la aldehida γ-metilamino-butirică şi acid acetil-acetic, respectiv acid aceton-dicarboxilic



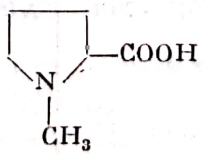

Aldehidă γ-metil-aminobutirică — Acid acetil-acetic — Higrină




Acid aceton-dicarboxilic — Cuschigrină

Pentru identificarea celor doi alcaloizi se folosesc reacţii determinate de caracterul bazic, sau de prezenţa funcţiunii cetonice.

Prin oxidare cu acid cromic atît cuschigrina cît şi higrina dau acid higric.

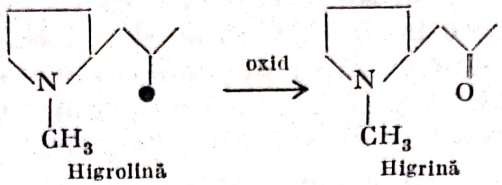



Acid higric

**Higrolina** a fost izolată din apele mume de la prepararea cocainei (E. Späth şi F. Kittel, 1943).

Se prezintă sub forma unei substanţe solide cristaline (ace), incolore, care se dizolvă în solvenţii organici uzuali şi în apă.

Prin oxidare trece în higrină.




Higrolină — Higrină

A. Pictet și G. Court (1907) au pus în evidență doi derivați ai pirolinei : **β-metil-pirolina** și **N-metil-pirolina.**

Alte indicații privind alcaloizii cu nucleu pirolidinic sînt date în tabela 57.

*Tabela 57*

**Alcaloizi cu nucleu pirolidinic**

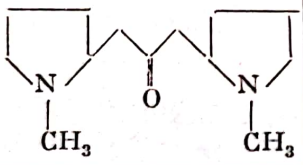
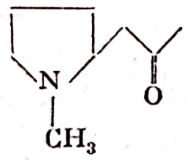
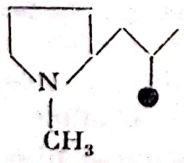
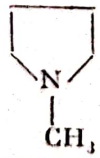
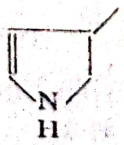
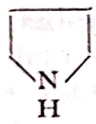
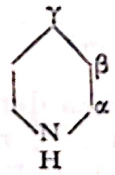
| Denumirea substanței | Formula | Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|---|---|
| Cuschigrină (Belaradină) | $C_{13}H_{24}ON_2$  | p.f.$_{32}$ 185 °C $d_4$ 0,9767 | *Erythroxylum coca, Convolvulus hammadae, lineatum, Anisodus luridus, Datura ferox, metel, Scopolia sinensis* | C. Liebermann (1889); G. V. Lazurevskii (1939); M. C. Rabinovici și R. A. Konovalova (1946); Reinotus van Haga (1954) |
| Higrină | $C_8H_{15}ON$  | p.f.$_{20}$ 92—94 °C $[\alpha]_D$ −1,30° $d_4$ 0,935 | *Erythroxylum coca, Convolvulus hammadae* | Lossen (1862); C. Liebermann (1889); G. V. Lazurevskii (1939) |
| Higrolină | $C_8H_{17}ON$  | p.t. 33—34°C $[\alpha]_D$ −63,2° | *Erythroxylum coca* | E. Späth și F. Kittel (1943) |
| N-Metil-pirolidină | $C_5H_{11}N$  | p.f. 78,5—79°C | *Atropa belladonna, Nicotiana tabacum* | A. Goris și A. Larsonneau (1921); E. Späth și S. Bieniecki (1939) |
| β-Metil-pirolină | $C_5H_9N$  | ulei p.t. 182°C (cloraurat) $[\alpha]_D$ +3° (HCl) | *Piper nigrum* | A. Pictet și G. Court (1907); A. Pictet și R. Pictet (1927) |

*Tabela 57* (continuare)

| Denumirea substanței | Formula | Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|---|---|
| N-Metil-pirolină | $C_5H_9N$ | p.f. 80°C | *Nicotiana tabacum*, *Atropa belladonna* | A. Pictet și G.Court (1907); A. Goris și A. Larsonneau (1921) |
| Pirolidină | $C_4H_9N$  | p.f. 88°C | *Daucus carota*, *Nicotiana tabacum* | A. Pictet și G. Court (1907) |

## ALCALOIZI CU NUCLEU PIPERIDINIC ȘI PIRIDINIC

Alcaloizi piperidinici respectiv piridinici au fost găsiți în *Fungii*, *Equisetaceae*, *Crassulaceae*, *Papilionaceae*, *Mimosaceae*, *Punicaceae*, *Umbelliferae*, *Piperaceae*, *Moraceae*, *Euphorbiaceae*, *Chenopodiaceae*, *Aizoaceae*, *Nyctaginaceae*, *Gentianaceae*, *Labiatae*, *Solanaceae*, *Lobeliaceae* și *Palmae*.



Piperidină

Heterociclul hexaatomic, piperidina, ca și forme dehidrogenate ale acesteia stau la baza a numeroși alcaloizi. Chiar substanța de bază, găsită inițial în *Psilocaulon absimile*, reprezintă în *Petrosimonia monandra* 1,33% din totalul de alcaloizi (N. K. Iurașevskii și S. I. Stepanov, 1939).

### DERIVAȚI N-MONOSUBSTITUIȚI AI PIPERIDINEI

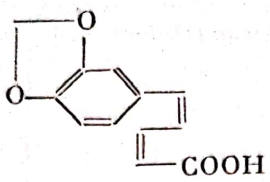
Cel mai simplu reprezentant este **N-metil-piperidina** (0,58% în părțile verzi de *Girgensohnia oppositiflora*).

**Piperina** se găsește în diversele specii de piper în cantități diferite. De exemplu în *Piper guinense* 5%, în *P. lowong* 1,5% etc.

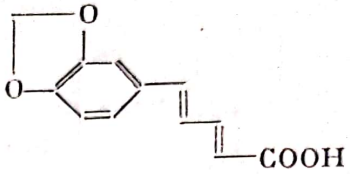
Este o substanță cristalină, puțin solubilă în apă, solubilă în etanol și eter.

Sărurile ei se pot obține numai cu acizii tari. La hidroliza piperinei se pune în libertate piperidina alături de acidul piperic, ceea ce arată că cele două componente se leagă amidic.

**Chavicina** a fost izolată din răşina de piper. Contribuie la gustul arzător al piperului împreună cu piperina, de care se deosebeşte doar prin acidul care se leagă de atomul de azot, foarte probabil acid chavicic, un stereoizomer al acidului piperic.

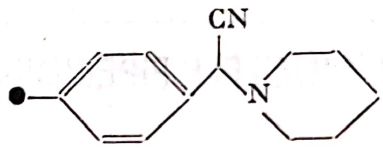


Acid chavicic



Acid piperic

Tot un derivat N-substituit este şi **girgensonina**, pusă în evidenţă pentru prima dată în *Girgensohnia oppositiflora*, de unde şi numele (N. K. Iurașevskii şi N. L. Stepanova, 1946); ea prezintă o structură cu totul aparte :



Girgensonină

Este primul alcaloid din clasa aminonitrililor.

## DERIVAŢI α-MONOSUBSTITUIŢI AI PIPERIDINEI

A doua grupă mare o formează derivaţii monosubstituiţi în poziţia α, dintre care cel mai simplu este (+) **α-pipecolina.**

Cucuta (*Conium maculatum*) conţine o serie de alcaloizi cu nucleu piperidinic, care în majoritatea cazurilor apar sub forma sărurilor cu acid malic (v. p. 429) şi cafeic (v. p. 428).

Ei nu se găsesc exclusiv într-un organ al plantei, ci au o răspîndire mult mai generală. Aşa cum reiese din determinările făcute de E. H. Farr şi R. Wright (1895), cantitatea cea mai mare o conţin fructele verzi :

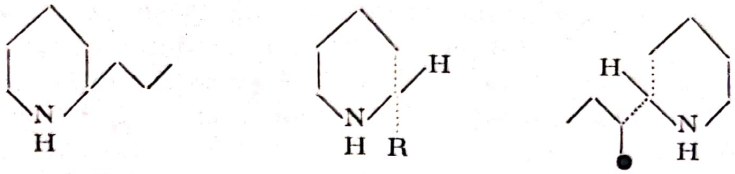
| | |
|---|---|
| fructele verzi | 0,73—0,98 % |
| florile | 0,09—0,24 % |
| frunzele | 0,03—0,18 % |
| tulpina | 0,01—0,06 % |

Cantitatea totală de alcaloizi se schimbă în timpul dezvoltării plantei (*Conium maculatum*). Astfel în perioada ce precede înflorirea are loc o creştere de la 0,096 la 1,49 % în frunze şi o descreştere în timpul înfloririi la 0,35—0,47 % (G. Madaus şi H. Schindler, 1938).

Dintre alcaloizii din cucută, **coniina** se găseşte în cea mai mare cantitate în fructe (0,2—0,7 %). Ea a mai fost identificată şi în alte plante ca *Arum maculatum*, *Aethusa cynapium* etc.

Scanned with OKEN Scanner

Este un lichid incolor, miscibil cu etanolul, eterul şi cloroformul, antrenabil cu vapori de apă, şi care la aer se închide la culoare în urma oxidării.



Coniină (+)-Coniină R = $C_3H_7$ Ac. D (+) pipecolinic R = COOH (+)-Conhidrină

În natură a fost găsită atît forma dextrogiră cît şi cea levogiră, aceasta din urmă într-o cantitate mai mică.

Studii care s-au ocupat cu stabilirea configuraţiei (+)-coniinei (N. J. Leonard şi W. Middleton, 1952), au arătat că acesteia îi corespunde configuraţia acidului D(+)-pipecolinic.

Cu ajutorul L-lisinei marcate ($C^{14}$), s-a putut stabili corelaţia genetică dintre acest monopeptid şi coniină.

Experienţele au fost efectuate pe *Conium maculatum* (U. Schiedt şi H. G. Höss, 1958).

Cu HCl dă un clorhidrat greu solubil în acetonă, proprietate folosită la izolarea ei.

Acţionînd asupra centrului respirator, în doze mari, provoacă moartea.

Derivatul hidroxilat în catena laterală al coniinei, **conhidrina**, cristalizează sub formă de foiţe care sublimează. Se dizolvă cu uşurinţă în etanol, eter şi e destul de solubilă în apă.

Întrucît prin degradarea ei se ajunge la acid L-(—)-pipecolinic, i se atribuie configuraţia absolută, reprezentată de formula de mai sus (J. Sicher şi M. Tichy, 1958).

**γ-Coniceina** (2-n-propil-3,4,5,6-tetrahidropiridina) este un lichid incolor care se înbrunează treptat la aer. Nu este miscibilă cu apa decît în foarte mică măsură. Nu este optic activă, ceea ce arată lipsa atomului de carbon asimetric şi justifică poziţia legăturii duble, care a fost definitiv stabilită abia în urma studiului spectrului IR şi de rezonanţă magnetică nucleară (H. C. Beyerman şi colab., 1961). Are caracter pronunţat bazic.

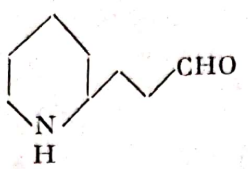
În coaja, rădăcina şi tulpina de rodiu (*Punica granatum*) se găsesc alcaloizi cu nucleu piperidinic, care au fost studiaţi în special de C. Tanret şi K. Hess. Cei doi autori au avut numeroase controverse în ce priveşte structura şi clasificarea acestor alcaloizi, legate probabil între altele şi de uşurinţa cu care ei se transformă.

Se pare că acizii tanici ar salifica alcaloizii din rodiu.

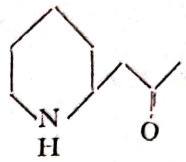
**Izopeletierina** (peletierina). Dintre alcaloizii monociclici (cu nucleu piperidinic) peletierina se găseşte în cantitatea cea mai mare în *Punica granatum*. După datele lui K. Hess (1919) 1 kg coajă conţine 0,52 g.

Este o substanţă lichidă, sensibilă la aer, miscibilă cu apa şi solvenţii organici.

Structura ei a fost mult discutată. S-a considerat într-o vreme că peletierina este o aldehidă, căreia îi corespunde o cetonă izomeră izopeletierina, aşa cum se vede din formulele I şi II.



Peletierină (I)

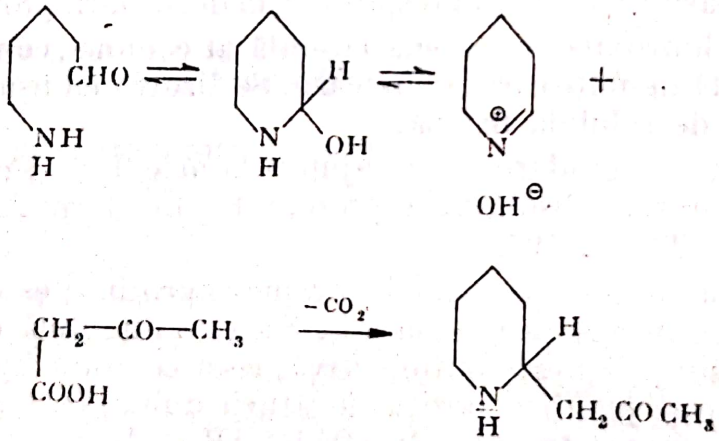


Izopeletierină (II)

Cercetări mai noi au arătat că o substanţă cu structura I este foarte instabilă şi că se polimerizează, în condiţiile în care se lucrează la izolarea ei sau la purificare, aşa încît produsul menţionat în literatură sub numele de peletierină este de fapt izopeletierina (F. Galinowsky şi colab., 1952; S. Kuwata, 1960).

Lucrîndu-se în condiţii speciale s-a putut izola din *Punica granatum* **(—)izopeletierina** (F. Galinowsky şi R. Höllinger, 1954), care se racemizează însă foarte uşor în mediu alcalin. Forma racemică este aceea care se obţine în condiţiile obişnuite din plantă.

Din aldehidă δ -metilaminovalerianică şi acid acetil-acetic, la pH 1 se obţine izopeletierina cu randamente bune. Reacţia are loc după schema



(G. Schöpf şi colab., 1949, 1959).

Derivatul N-metilat al izopeletierinei, **N-metil-izopeletierina**, se găseşte de asemenea în natură.

O parte din alcaloizii din *Lobelia inflata* se încadrează tot în această grupă. Astfel **(+)-8-etil-norlobelolul I**, **(+)-8-fenil-norlobelolul I** şi **(—)-8-fenil-lobelolul I** sînt tot derivaţi α-monosubstituiţi ai piperidinei. În unele specii de *Sedum* s-au pus în evidenţă alcaloizi cu o structură foarte apropiată de a celor amintiţi mai sus, de exemplu **sedridina**.

Tot derivaţi α-monosubstituiţi sînt **acidul L-pipecolinic**, izolat pentru prima dată din fasole şi **baichiaina**, conţinînd în ciclu o legătură dublă. Prin hidrogenare baichiaina trece în acid L-pipecolinic.

## DERIVAŢI β-MONOSUBSTITUIŢI AI PIPERIDINEI

Derivaţi monosubstituiţi ai piperidinei în poziţia β, se găsesc şi în nuca de betel.

Nuca de betel este fructul unui palmier — *Areca catechu* — care trăieşte în India şi insulele oceanului Pacific.

Seminţele conţin o serie de alcaloizi cu nucleu piperidinic parţial dehidrogenat, însoţiţi de alte baze, spre exemplu colina.

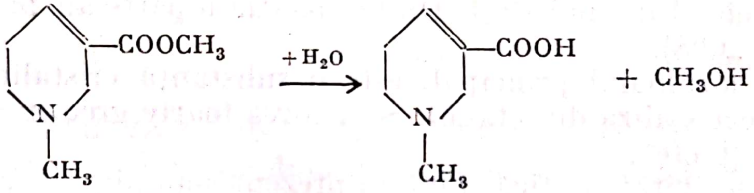
Alcaloizii din nuca de betel se găsesc în general sub forma sărurilor cu acid tanic.

Faptul că aceste substanţe suferă transformări cu uşurinţă, îngreuiază izolarea şi identificarea lor.

**Arecolina**, alcaloidul principal, apare aici în cantitate de 0,1—0,4%.

Este un ulei incolor, miscibil cu apa, solubil în etanol, eter şi cloroform; poate fi antrenat cu vapori de apă. Are caracter bazic puternic.

Prin hidroliză se desface în arecaidină şi metanol.




Arecolină — Arecaidină

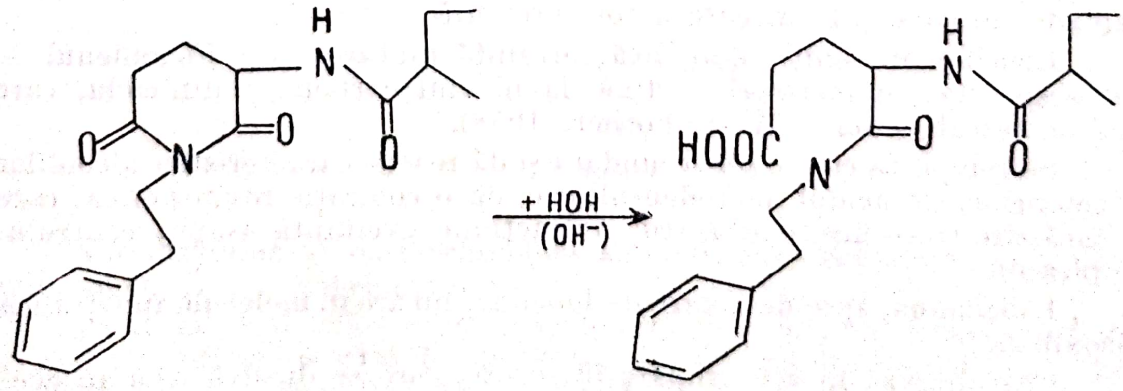
P. S. Uriumov (1940) aduce dovada definitivă a structurii, prin sinteză.

Cu fericianura de potasiu dă o coloraţie albastră.

**Arecaidina** (arecaina) este o substanţă uşor solubilă în apă, însă foarte greu solubilă în etanol absolut. Insolubilitatea ei în cloroform şi eter este utilizată la separarea arecaidinei din amestecul cu ceilalţi alcaloizi.

Cristalizează cu o moleculă de apă sub forma unor plăci incolore.

O structură mai complicată o are **julocrotina**, izolată din *Julocroton montevidensis*. Deşi cunoscută încă de mult (C. Anastasi, 1925), structura ei a fost stabilită definitiv abia în ultima vreme. Prin hidroliză cu alcalii dă între altele acid julocrotinic A.



## DERIVAȚI α, α'-DISUBSTITUIȚI AI PIPERIDINEI

Cei mai simpli reprezentanți sînt **2,6-dimetil-piperidina** și **1,2,6-trimetil-piperidina.**

**Pinidina,** descoperită pentru prima dată în *Pinnus jeffrei* (W. H. Tallent și colab., 1955), este 2-*metil*-6-(2-*propenil*)-*piperidina.* Așa cum se vede din formula dată în tabelă, pinidinei i s-a determinat și configurația.

**Sedinina** se găsește alături de sedamină în *Sedum acre.* Este înrudită structural cu o parte a alcaloizilor din *Lobelia inflata* (de exemplu lobinina), de care se deosebește doar prin aceea că unul din substituenții ciclului este un rest mai sărac cu un atom de carbon.

Marea majoritate a alcaloizilor din această grupă a fost găsită în *Lobelia inflata.*

*Lobelia inflata,* plantă sălbatică ce trăiește în America de Nord, conține numeroși alcaloizi cu nucleu piperidinic, al căror studiu a fost inițiat de către H. Wieland în anul 1911. Dintre aceștia o parte au fost deja menționați (v. p. 2098).

**Lobelina,** alcaloidul principal, este o substanță cristalină incoloră, care se poate recristaliza din etanol. Se dizolvă foarte greu în apă, greu în eter de petrol și eter.

Prezintă activitate optică. Pînă în prezent s-au identificat o lobelină levogiră și una racemică. Aceasta din urmă a fost considerată inițial (H. Wieland, 1921) ca un alcaloid aparte și i s-a dat numele de lobelidină. Ulterior s-a dovedit identitatea lobelidinei cu (±)-**lobelina.**

Determinări făcute de I. Esdorn (1940) asupra repartiției lobelinei în *Lobelia inflata* au dat următoarele rezultate:

| | |
|---|---|
| mugure floral | 0,9 —1,1 %, |
| capsule necoapte | 0,88—1,05%, |
| frunze | 0,42—0,43 %, |
| tulpină | 0,25—0,38 %, |
| rădăcini | 0,54—0,56 %. |

V. P. Kalașnikov (1939) arată că în semințe cantitatea este de 0,21 —0,23% și că în general în plantă (*Lobelia inflata*) conținutul în bază depinde de condițiile în care a fost crescută.

Lobelina în soluție etanolică, prezintă mutarotație. Fenomenul se datorește unei epimerizări parțiale la nivelul carbonului din ciclu, care poartă restul cetonic (A. Ebnöther, 1958).

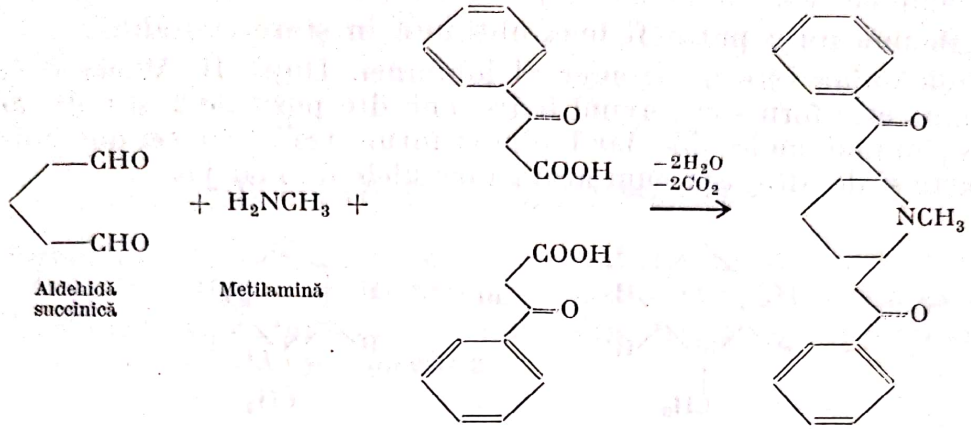
Se comportă ca o bază secundară și dă reacții caracteristice alcoolilor și cetonelor. Cu acidul molibdensulfuric, dă o coloratie roz-roșietică, care la încălzire trece înspre albastru. Are acțiune excitantă asupra centrului respirator.

**Lobelanina,** spre deosebire de lobelină, nu are în moleculă funcțiunea hiroxilică.

Cristalizează în ace grupate în rozete, care se dizolvă ușor în acetonă, benzen și cloroform. Nu este optic activă.

Scanned with OKEN Scanner

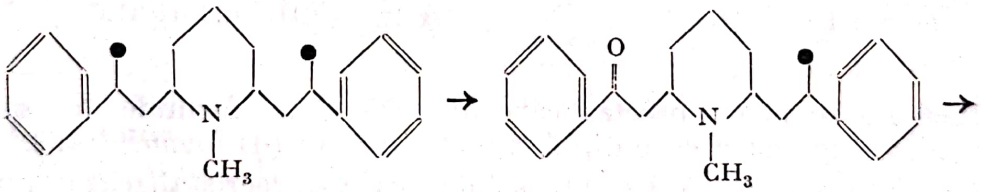
A fost sintetizată de Cl. Schöpf (1935) în condiţii fiziologice, pornind de la dialdehida succinică, clorhidrat de metilamină şi acid benzoil-acetic, a căror soluţie apoasă a fost adusă la pH4 şi menţinută la 25°C.



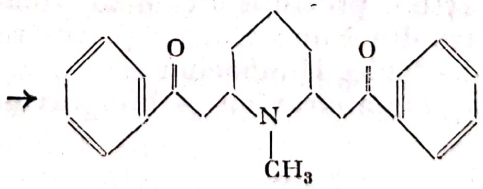

Aldehidă succinică — Metilamină — Acid benzoil-acetic — Lobelanină

**Lobelanidina**, ca şi lobelanina, poartă în poziţiile α, α′, doi substituenţi identici, care însă de data aceasta aduc în moleculă două grupări hidroxilice. Recristalizată din etanol, se obţine sub forma unor prisme incolore, a căror solubilitate aminteşte lobelanina. Este optic inactivă.

Prin oxidare lobelanidina trece mai întîi în lobelină şi final în lobelanină.




Lobelanidină — Lobelină




Lobelanină

**Norlobelanina** şi **norlobelanidina** sînt bazele secundare corespunzînd lobelaninei şi lobelanidinei.

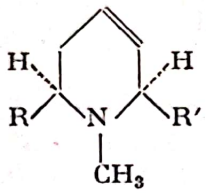
În afara alcaloizilor principali, descrişi mai sus, în *Lobelia inflata* au fost identificate o serie de alte baze, în care cei doi substituenţi din α, α′ nu mai derivă de la acelaşi schelet de hidrocarbură, cu excepţia **8,10-dietil-lobelidiolului.**

O parte sînt derivaţi N-metilaţi, astfel **8-metil-10-fenil-lobelidiolul.** Alţii nu poartă metil la azot. Spre exemplu (+)-**norlelobanidina.**

Subgrupa a doua a alcaloizilor secundari din *Lobelia inflata* o formează unii derivaţi ai dehidropiperidinei (tetrahidropiridinei).

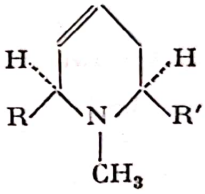
**Lobinina** nu a putut fi încă obţinută în stare cristalină.

**Izolobinina** este un izomer al lobininei. După H. Wieland (1939), izolobinina este forma cis, avînd hidrogenii din poziţiile 2 şi 6 de aceeaşi parte a planului moleculei, iar lobinina forma trans, cu cei doi hidrogeni de o parte şi de alta, aşa cum arată formulele de mai jos

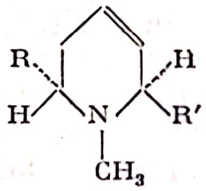



(a)

sau

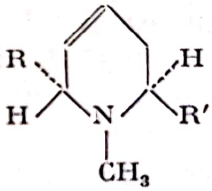



(b)




(c)

sau




(d)

în care R = $-CH_2-CO-$ iar R′ = $-CH_2-CHOHCH_2CH_3$

Încă nu se poate preciza care din cele două formule (a) sau (b) corespund formei cis şi care din formulele (c) sau (d) formei trans.

Izolobinina este o substanţă solidă, care se recristalizează din eter de petrol.

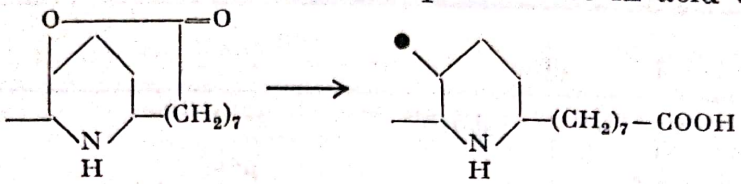
O structură aparte o prezintă alcaloizii izolaţi din diferite specii de *Himantandra*, originare din Noua Guinee şi Australia, în molecula cărora se găseşte un rest γ-lactonic. **Himbacina** este alcaloidul principal pe care îl însoţesc **himbelina, himandravina** şi **himgravina.**

## ALŢI DERIVAŢI DI- ŞI TRISUBSTITUIŢI AI PIPERIDINEI

În această grupă se încadrează **acidul 4-hidroxi-pipecolinic** şi **acidul 5-hidroxi-pipecolinic.** S-a putut preciza că acidul 5-hidroxi-pipecolinic, care se găseşte în natură, corespunde din punct de vedere al configuraţiei hidroxiprolinei naturale (B. Witkop şi C. M. Foltz, 1957).

O structură aparte o au **carpaina** şi **pseudocarpaina,** izolate din *Carica papaya*. Ele sînt diastereoizomeri şi se deosebesc numai prin confi-

guraţia atomului de carbon 5 din ciclu (T. R. Govindachari şi colab., 1954). Sînt lactone. Prin hidroliză carpaina trece în acid carpamic



Carpainā Acid carpamic

## ALCALOIZI CU NUCLEU PIRIDINIC

**Piridina** a fost pusă în evidenţă în regnul vegetal (A. Goris, A. Larsonneau, 1921). În *Aplopappus hartwegi* formează 2,04 % din greutatea uscată. C. H. F. Manske şi L. Marion (1942) identifică în plante **3-metoxi-piridina.** Recent a fost izolată şi **α-picolina.**

Piridină

**Ricinina** se găseşte în *Ricinus communis* singură, neînsoţită de alţi alcaloizi. Plantulele etiolate conţin cea mai mare cantitate 2,5 %, frunzele tinere 1,37 %, iar seminţele 0,15 %.

Din apă cristalizează sub formă de prisme. Se dizolvă greu în majoritatea solvenţilor organici. Sublimează. Are un gust amar.

Din cauza caracterului neutru nu dă săruri şi nici nu precipită cu cei mai mulţi dintre reactivii de precipitare a alcaloizilor.

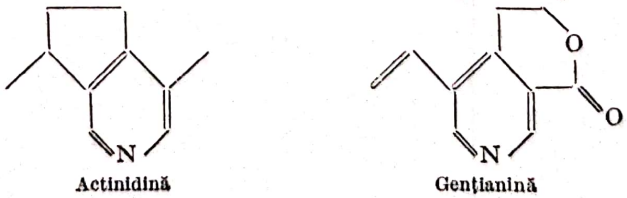
În unele specii de *Fusarium* s-au pus în evidenţă doi derivaţi carboxilaţi ai piridinei : **acidul fusarinic** şi **dehidro-fusarinic.**

**Genţianina,** identificată pentru prima dată în *Gentiana kirilovii* (N. F. Proskurnina, 1944), se prezintă sub forma unor cristale incolore, uşor solubile în benzen şi cloroform şi foarte greu solubile în eter de petrol şi eter. Poate fi considerată ca şi lactona unui derivat al acidului nicotinic.

Genţianina a fost obţinută şi sintetic (T. R. Govindachari şi colab., 1957).

Tot o grupă lactonică conţine şi **anibina.**

**Actinidina** este un derivat biciclic, în care piridina are doi atomi comuni cu un ciclu pentanic. Dacă se compară formula ei cu aceea a genţianinei, se observă posibilitatea unei corelaţii biogenetice.

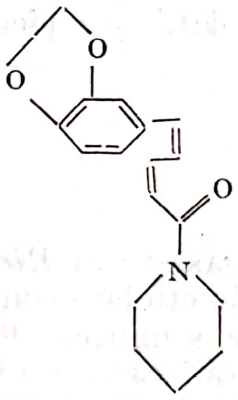
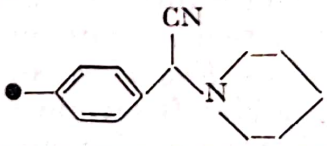
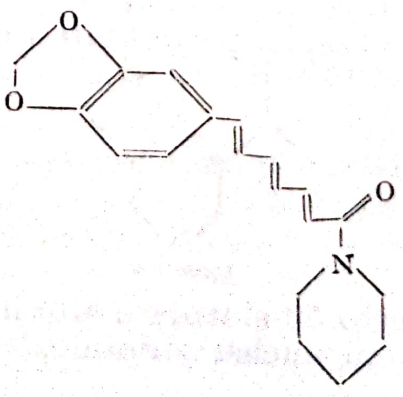


Actinidină Genţianină

În tabela 58 sînt date alte indicaţii privind alcaloizii cu nucleu piperidinic şi cu nucleu piridinic.

*Tabela*

**Alcaloizi cu nucleu piperidinic**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Piperidină | $C_5H_{11}N$ |
| *Derivați N-monosubstituiți ai piperidinei* | |
| Chavicină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Girgensonină | $C_{13}H_{16}ON_2$  |
| N-Metil-piperidină | $C_6H_{13}N$ |
| Piperetină | $C_{19}H_{21}O_3N$  |

58
și cu nucleu piridinic

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 106 °C | *Psilocaulon absimile, Piper nigrum, Petrosimonia monandra, Nicotiana tabacum* | C. Rimington (1934); E. Späth și E. Zajici (1936); N. K. Iurașevskii și S. I. Stepanov (1939) |
| amorfă | *Piper nigrum* | R. Buchheim (1876); E. Ott și F. Eicher (1922); H. Lohaus și L. Gall (1935) |
| p.t. 147—148 °C | *Girgensohnia oppositiflora* | N. K. Iurașevskii și N. L. Stepanova (1946) |
| p.f. 107 °C<br>d·0,818 | *Girgensohnia diptera, oppositiflora* | N. K. Iurașevskii și S. I. Stepanov (1939); N. K. Iurașevskii și N. L. Stepanova (1946) |
| p.t. 146—149 °C | *Piper nigrum* | F. Spring și J. Stark (1950) |



Scanned with OKEN Scanner

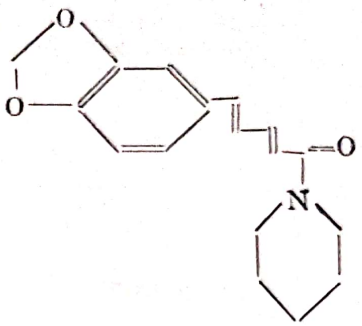
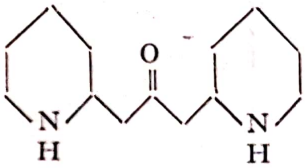
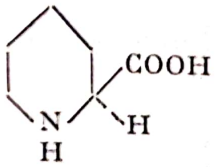
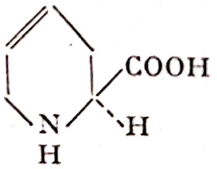
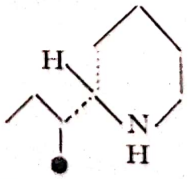
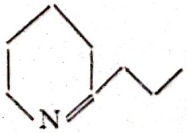
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Piperină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| *Derivați α-monosubstituiți ai piperidinei*<br>Anaferină | $C_{13}H_{24}N_2O$  |
| Acid L-pipecolinic | $C_6H_{11}O_2N$  |
| Baichiaină | $C_6H_9O_2N$  |
| (+)-Conhidrină | $C_8H_{17}ON$  |
| γ-Coniceină | $C_8H_{15}N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 128—129 °C | *Piper nigrum, longum, officinarum, guineense, lowong famechoni, chaba, Rhododendron fauriae* var. *rufescens* | V. Regnault (1838); J. Stenhouse (1855); K. Peinemann (1896); P. K. Bose (1936); R. Kawaguchi și colab. (1950) |
| $p.f._{0.01}$ 55 °C.<br>p.t. 184—185 °C desc. (dipicrat) | *Withania somnifera* | A. Rother și colab. (1961, 1962) |
| p.t. 271 °C<br>$[\alpha]_D$ —25° | *Phaseolus vulgaris, Trifolium repens* etc. | R. M. Zacharius și colab. (1952); R. I. Morrison (1952) |
| p.t. 274 °C<br>$[\alpha]_D$ —225° | *Baikiaea plurijuga, Medicago sativa, Phoenix dactylifera* | F. E. King și colab. (1950); C. B. Coulson (1955); N. Grobbelaar și colab. (1955) |
| p.t. 120—121 °C<br>$[\alpha]_D$ +10°<br>(etanol) | *Conium maculatum* | T. Wertheim (1856); I. Sicher și M. Tichy. (1958) |
| $p.f._{725}$ 173—174 °C | *Conium maculatum* | R. Wolffenstein (1895); H. C. Beyerman și colab. (1961) |

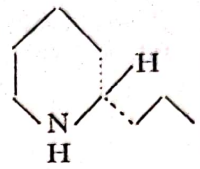
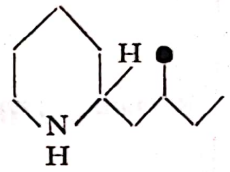
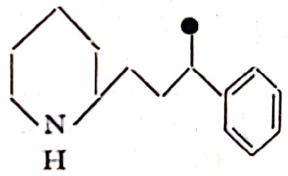
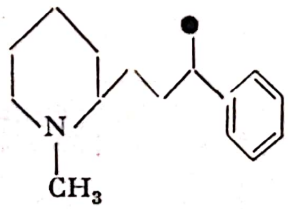
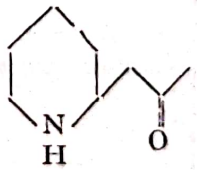
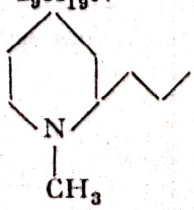
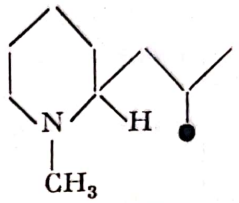
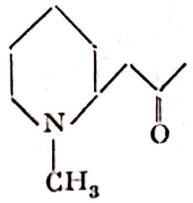
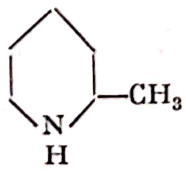
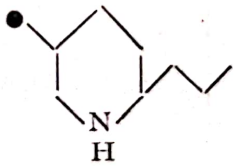
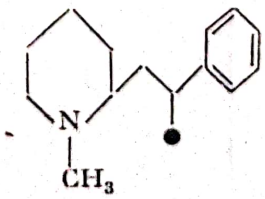
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Coniină | $C_8H_{17}N$  |
| (−)-Coniină | $C_8H_{17}N$ |
| (+)-8-Etil-norlobelol | $C_9H_{19}ON$  |
| (+)-8-Fenil-norlobelol I [(+)-Noralosedamina] | $C_{13}H_{19}ON$  |
| (−)-8-Fenil-lobelol I [(−)-Alosedamina] | $C_{14}H_{21}ON$  |
| (−)-Izopeletierină (Peletierină) | $C_8H_{15}ON$  |
| (±)-Izopeletierină | $C_8H_{15}ON$ |
| (+)-N-Metil-coniină | $C_9H_{19}N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

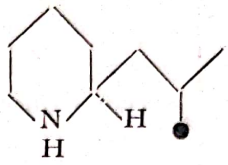
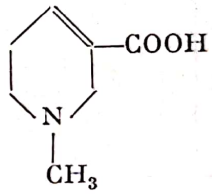
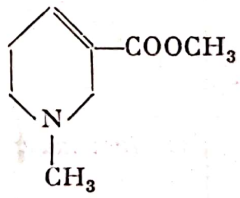
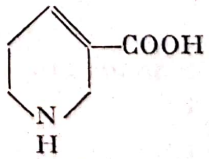
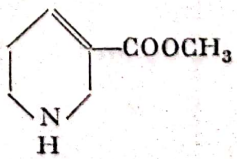
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 166 °C<br>$[\alpha]_D$ + 15,7° | *Conium maculatum, Aethusa cynapium, Caladium bulbosum, Arum maculatum, Arisarum vulgare* | Geiger (1831); A. W. Hofman (1881); A. Ladenburg (1886); F. Ahrens (1902); Loffler şi Friedrich (1909) |
| $[\alpha]_D$ −15,21° | *Conium maculatum* | F. Ahrens (1902) |
| p.t. 87 °C<br>$[\alpha]_D$ +22°<br>(etanol) | *Lobelia inflata* | H. Wieland şi colab. (1939); C. Schöpf şi T. Kauffmann (1957) |
| p.t. 102—103 °C<br>$[\alpha]_D$ +49°<br>(etanol) | *Lobelia inflata* | H. Wieland şi colab. (1939); C. Schöpf şi T. Kauffmann (1957) |
| p.t. 81 °C<br>$[\alpha]_D$ −33°<br>(metanol) | *Lobelia inflata* | H. Wieland şi colab. (1939); C. Schöpf şi T. Kauffmann (1957) |
| ulei<br>p.t. 131—132 °C<br>(picrat)<br>$[\alpha]_D$ −18°<br>(etanol) | *Punica granatum* | C. Tanret (1920); F. Galinovski şi R. Höllinger (1954); G. Kuwata (1960) |
| $p.f._{15}$ 94°C | *Punica granatum Sedum acre, Duboisia myoporoides* | C. Tanret (1880); K. Hess (1919); B. Franck (1958) |
| p.f. 173—174 °C<br>$[\alpha]_D$ +81,33°<br>d. 0,8318 | *Conium maculatum* | R. Wolffenstein (1894) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-N-Metil-coniină | $C_9H_{19}N$ |
| N-Metil-2-(β-hidroxipropil)-piperidină | $C_9H_{19}ON$  |
| N-Metil-izopeletierină | $C_9H_{17}ON$  |
| (+)α-Pipecolină | $C_6H_{13}N$  |
| Pseudoconhidrină | $C_8H_{17}ON$  |
| (—)-Sedamină | $C_{14}H_{21}ON$ |
| (±)-Sedamină | $C_{14}H_{21}ON$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| $[\alpha]_D$ −81,92° | *Conium maculatum* | F. Ahrens (1902) |
| ulei<br>p.t. 125 °C<br>(picrat)<br>$[\alpha]_D$ +25°<br>(etanol) | *Sedum sarmentosum* | L. Marion şi Chaput (1949) |
| p.f.$_{10}$ 101—102 °C | *Punica granatum, Sedum sarmentosum* | A. Piccinini (1899); K. Hess şi H. Eichel (1917); L. Marian şi Chaput. (1949) |
| p.f. 118—119 °C<br>$[\alpha]_D$ +6°<br>(etanol) | *Pinus sabiniana* | W. H. Tallent şi colab. (1955) |
| p.t. 105—106 °C<br>$[\alpha]_D$ +11°<br>(etanol) | *Conium maculatum* | E. Merck (1888); A. Ladenburg şi G. Adam (1891) |
| p.t. 61—62 °C sau<br>74—75°<br>$[\alpha]_D$ −82° (metanol) | *Sedum acre* | D. G. Kolesnikov şi A. G. Svarţman (1939); L. Marion (1945) |
| p.t. 88—89 °C | *Sedum acre* | D. G. Kolesnikov şi A. G. Svarţman (1939); L. Marion (1945); L. Marion şi colab. (1951) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Sedidrină | $C_8H_{17}ON$  |
| *Derivați β-monosubstituiți ai piperidinei* | |
| Arecaidină (Arecaină) | $C_7H_{11}O_2N$  |
| Arecolină | $C_8H_{13}O_2N$  |
| Guvacină (Nor-arecaidină) | $C_6H_9O_2N$  |
| Guvacolină (Nor-arecolină) | $C_7H_{11}O_2N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 83—84 °C<br>$[\alpha]_D$ + 29° | *Sedum acre* | H. Beyerman şi Y. Müller (1955); C. Schöpf şi R. Unger (1956) |
| p.t. 223—224 °C | *Areca catechu* | E. Jahns (1888, 1891) |
| p.f. 209 °C | *Areca catechu* | E. Jahns (1888); P. S. Ugriunov (1940) |
| p.t. 271—272 °C (desc.) | *Areca catechu* | E. Jahns (1891) |
| p.t. 270 °C<br>p.f. $_{13}$ 114°C | *Areca catechu* | K. Hess (1918) |

Scanned with OKEN Scanner

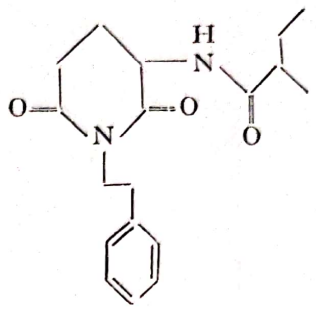
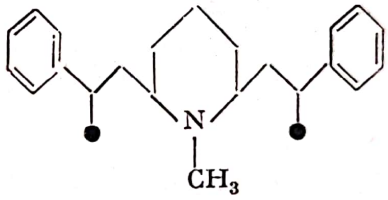
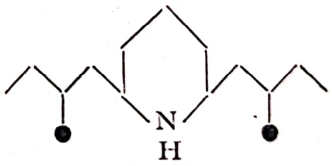
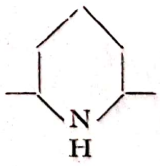
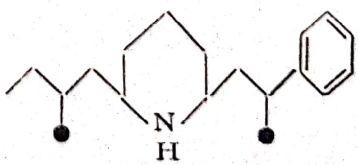
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Julocrotină | $C_{18}H_{24}O_3N_2$  |
| *Derivați α, α'-disubstituiți ai piperidinei* | |
| (—)-cis-8,10—Difenil-lobelidiol | $C_{22}H_{29}O_2N$  |
| 8,1o-Dietil-lobelidiol | $C_{14}H_{29}O_2N$  |
| (—) 2,6-Dimetil-piperidină | $C_7H_{15}N$  |
| (—)8-Etil-10-fenil-norlobelidiol | $C_{17}H_{27}O_2N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 108–109°C | *Julocroton montevidensis, camporum, subpannosus* | C. Anastasi (1925); T. Nakano și colab. (1959) |
| p.t. 117 °C<br>$[\alpha]_D$ −72° | *Isotoma longiflora* | H. R. Arthur și R. P. K. Chan (1963) |
| ulei<br>p.t. 138 °C<br>(picrat) | *Lobelia inflata* | C. Schöpf și T. Kauffmann (1957) |
| p.f. 133–135 °C<br>$[\alpha]_D$ −14° | *Nanophyton erinaceum* | A. D. Kuzobkov și G. P. Mențikov (1950) |
| | *Lobelia inflata* | C. Schöpf și T. Kauffmann (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

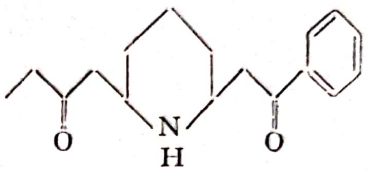
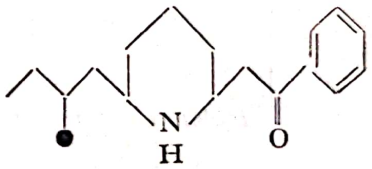
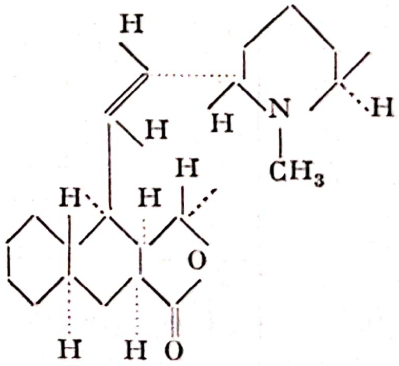
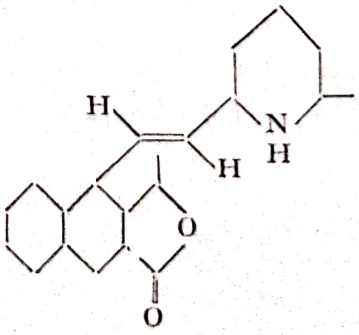
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-8-Etil-10-fenil--nor-lobelidiol | $C_{17}H_{27}O_2N$ |
| 8-Etil-10-fenil-norlobelidionă | $C_{17}H_{23}O_2N$  |
| (−)-8-Etil-10-fenil-norlobelionol | $C_{17}H_{25}O_2N$  |
| Himandravină | $C_{21}H_{33}O_2N$ stereoizomer al himbelinei |
| Himbacină | $C_{22}H_{35}O_2N$  |
| Himbelină | $C_{21}H_{33}O_2N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| | *Lobelia inflata* | C. Schöpf şi T. Kauffmann (1957) |
| | *Lobelia inflata* | C. Schöpf şi T. Kauffmann (1957) |
| | *Lobelia inflata* | C. Schöpf şi T. Kauffman (1957) |
| p.t. 119 °C $[\alpha]_D$ +23° (cloroform) | *Himantandra belgraveana* | R. F. C. Brown şi colab. (1956); J. .T. Pinhey (1961) |
| p.t. 132 °C $[\alpha]_D$ + 63° (cloroform) | *Himantandra belgraveana, baccata* | R. F. C.Brown şi colab. (1956); J. Fridrichsons şi A. M. Mathieson (1962) |
| p.t. 100 °C $[\alpha]_D$ + 19° (cloroform) | *Himantandra belgraveana* | R. F. C. Brown şi colab. (1956); M. N. Galbraith şi colab. (1963) |

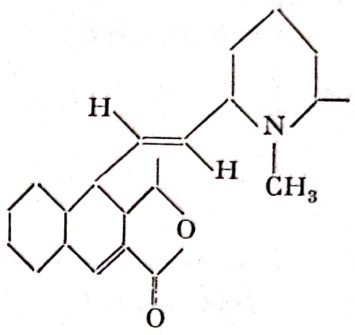
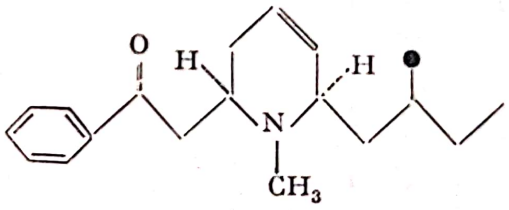
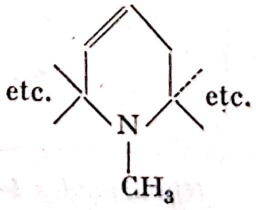
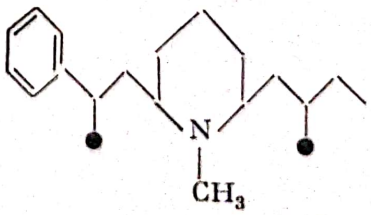
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Himgravină | $C_{22}H_{33}O_2N$  |
| Izolobinanidină (cis-8-Etil-10-fenil-dehidrolobelidiol) | $C_{18}H_{27}O_2N$ Stereoizomer al lobinanidinei |
| Izolobinină (cis-8-Etil-10-fenil-dehidro-lobelionol) | $C_{18}H_{25}O_2N$  sau  |
| (−)-Lelobanidină I [(−)-cis-8-Etil-10-fenil-lobelidiol-I] | $C_{18}H_{29}O_2N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 120 °C<br>$[\alpha]_D$ +47°<br>(cloroform) | *Himantandra belgraveana* | R. F. C. Brown și colab. (1956); R. J. Abraham și H. J. Bernstein (1961) |
| ulei<br>p.t. 111 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −28,3°<br>(clorhidrat) | *Lobelia inflata* | H. Wieland și colab. (1939) |
| p.t. 78 °C | *Lobelia inflata* | O. Thomä (1939); H. Wieland (1939) |
| ulei<br>p.t. 86 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −41,5°<br>(etanol)<br>(clorhidrat) | *Lobelia inflata* | H. Wieland și colab. (1939) |

Scanned with OKEN Scanner

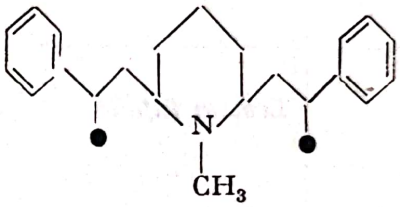
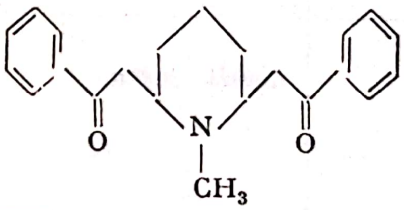
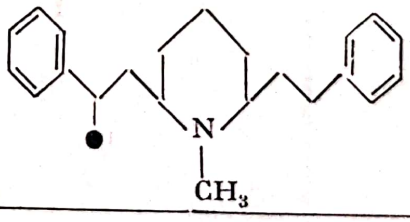
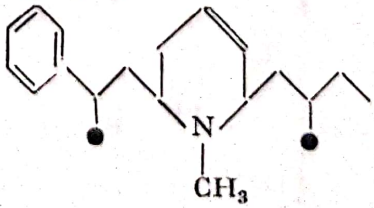
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Lelobanidină I [(±)-cis-8-Etil-10-fenil-lobelidiol I) | $C_{18}H_{29}O_2N$ |
| (−)-Lelobanidină II [(−)-cis-8-Etil-10-fenil-lobelidiol II) | $C_{18}H_{29}O_2N$ |
| Lobelanidină (cis-8, 10-Difenil-lobelidiol) | $C_{22}H_{29}O_2N$  |
| Lobelanină (cis-8,10-Difenil-lobelidionă) | $C_{22}H_{25}O_2N$  |
| (−)-Lobelină [(−)-cis-8,10-Difenil-lobelionol] | $C_{22}H_{27}O_2N$  |
| (±)-Lobelină (Lobelidină,(±)-cis-8,10-Difenil-lobelionol) | $C_{22}H_{27}O_2N$ |
| Lobinanidină (trans-8-Etil-10-fenil-dehidrolobelidiol) | $C_{18}H_{27}O_2N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 68 °C | *Lobelia inflata* | H. Wieland și colab. (1939) |
| ulei<br>p.t. 102—105 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −41,7°<br>(etanol)<br>(clorhidrat) | *Lobelia inflata, nicotianaefolia* | H. Wieland și colab.(1939); J. Gedeon și S. Gedeon (1954, 1955) |
| p.t. 150 °C | *Lobelia inflata, nicotianaefolia, salicifolias tupa, urens* | H. Wieland și C. Schöpf (1925); E. Steinegger și H. Grütter (1950); J. Gedeon și S. Gedeon (1954); F. Kaczmarek și E. Steinegger (1958) |
| p.t. 99 °C | *Lobelia inflata, radicans, salicifolia, tupa* | H. Wieland și colab. (1925); Cl. Schöpf (1935); T. Shimano și colab. (1953); E. Steinegger și F. Ochsner (1956). F. Kaczmarek și E. Steinegger. (1958) |
| p.t. 130—131 °C<br>$[\alpha]_D$−42,85°<br>(etanol) | *Lobelia inflata, decurrens, radicans, salicifolia, sessilifolia, tupa, urens* | H. Wieland (1921); M. A. Bendezú (1943); D. A. Balandin (1946); Shimano și colab. (1953); F. Kaczmarek și E. Steinegger (1958) |
| p.t. 110 °C | *Lobelia inflata salicifolia* | H. Wieland (1921); H. Wieland și colab. (1929); E. Steinegger și F. Ochsner (1956) |
| p.t. 95 °C<br>$[\alpha]_D$ −120°<br>(etanol) | *Lobelia inflata* | H. Wieland și colab. (1921—1939) |



Scanned with OKEN Scanner

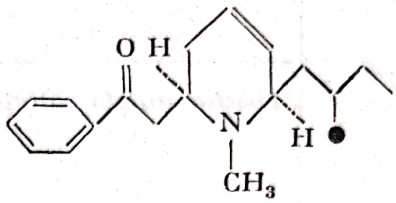
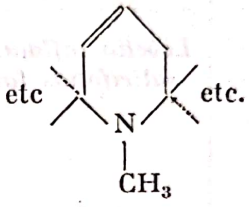
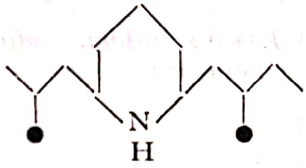
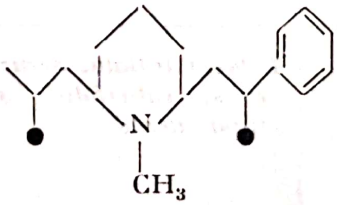
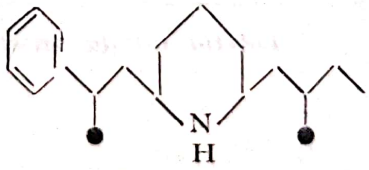
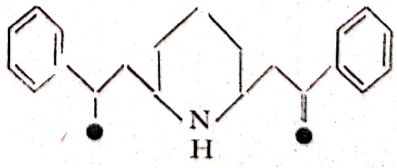
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lobinină (trans-8-Etil-10-fenil-dehidro-lobelionol) | $C_{18}H_{25}O_2N$  sau  |
| (±)-8-Metil-10-etil-lobelidiol | $C_{13}H_{27}O_2N$  |
| (+)-8-Metil-10-fenil-lobelidiol | $C_{17}H_{27}O_2N$  |
| (+)-Norlelobanidină (cis-8-Etil-10-fenil-norlobelidiolI) | $C_{17}H_{27}O_2N$  |
| Norlobelanidină (cis-8,10-Difenil-norlobelidiol) | $C_{21}H_{27}O_2N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 144 °C (clorhidrat) $[\alpha]_D$ −106° (clorhidrat) | *Lobelia inflata* | H. Wieland și M. Ishimasa (1931); H. Wieland (1939) |
| ulei p.t. 133—134 °C (picrat) | *Lobelia inflata* | C. Schöpf și T. Kauffmann (1957) |
| ulei p.t. 91—92 °C (clorhidrat) $[\alpha]_D$ + 3° (etanol) | *Lobelia inflata* | C. Schöpf și T. Kauffmann (1957) |
| p.t. 90 °C $[\alpha]_D$ +62,8° (etanol) | *Lobelia inflata* | H. Wieland și colab. (1939) |
| p.t. 120 °C | *Lobelia inflata, nicotianaefolia, salicifolia* | H. Wieland și W. Koschare (1929); J. Gedeon și S. Gedeon (1954, 1955); E. Steinegger și F. Ochsner (1956); |

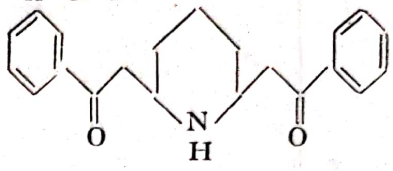
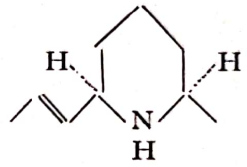
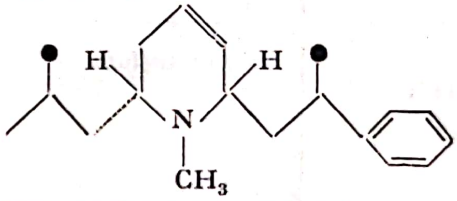
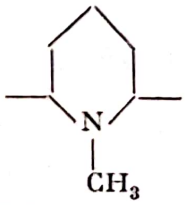
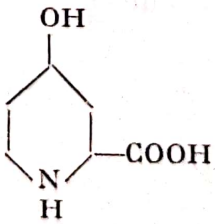
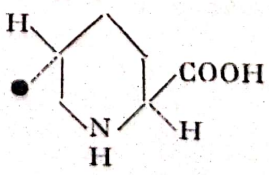
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Norlobelanină („Izolobelanină", cis-8,10-Difenil-norlobelidionă) | $C_{21}H_{23}O_2N$  |
| Pinidină | $C_9H_{17}N$  |
| Sedinină | $C_{17}H_{25}NO_2$  |
| (—)1, 2,6-Trimetil-piperidină | $C_8H_{17}N$  |
| *Alți derivați di— și trisubstituiți ai piperidinei* | |
| Acid 4-hidroxi-pipecolinic | $C_6H_{11}O_3N$  |
| Acid 5-hidroxi-pipecolinic | $C_6H_{11}O_3N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 117—118 °C | *Lobelia inflata, salicifolia, tupa* | H. Wieland şi colab. (1925, 1929); E. Steinegger şi F. Ochsner (1956); F. Kaczmarek şi E. Steinegger (1958) |
| $p.f._{751}$ 176—177 °C<br>$[\alpha]_D$ −10,5°<br>(etanol abs.)<br>$n_D$ 1,4622 | *Pinus jeffrei, sabiniana* şi *torreyana* | W. H. Tallent şi colab. (1955, 1956) |
| p.t. 121 °C | *Sedum acre* | B. Franck (1958, 1960) |
| $p.f._{12}$ 50—55 °C<br>$[\alpha]_D$ −43° | *Nanophyton erinaceum* | A. D. Kuzovkov şi G. P. Mensikov (1950) |
| p.t. ~270 °C<br>$[\alpha]_D$ −12° | *Acacia pentadenia, willardiana, excelsa, Albizzia lophanta, Armeria maritima, Strelitzia reginae* etc. | A. Virtanen şi S. Kari (1955); A. Virtanen şi R. Gmelin (1959); J. W. Clark-Lewis şi Mortimer (1959) |
| p.t. ~235 °C<br>$[\alpha]_D$ −23° | *Rhapis flabelliformis, Acacia pentadenia, retinodes, lemmone, Baikiaea plurijuga, Leucaena glauca, Morus alba* | A. Virtanen şi S. Kari (1954, 1955);<br>N. Grobbelaar şi colab. (1955); M. Hegarty (1957); R. Gmelin (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

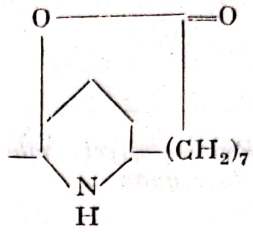
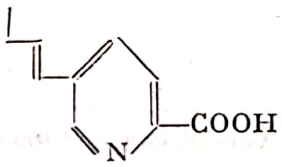
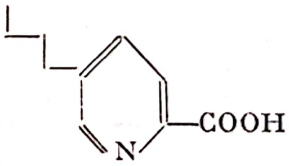
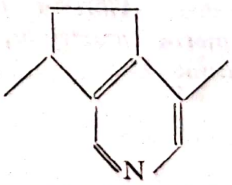
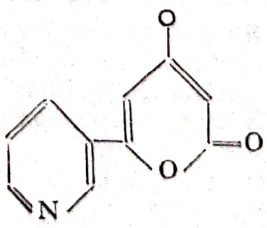
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Carpaină | $C_{14}H_{25}O_2N$  |
| Pseudocarpaină | $C_{14}H_{25}O_2N$<br>Diastereoizomer al carpainei |
| *Alcaloizi cu nucleu piridinic* | |
| Acid dehidro-fusarinic | $C_{10}H_{11}O_2N$  |
| Acid fusarinic | $C_{10}H_{13}O_2N$  |
| Actinidină | $C_{10}H_{13}N$  |
| Anibină | $C_{11}H_9O_3N$  |

*Tabela 58 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 121 °C<br>$[\alpha]_D$ +22°<br>(etanol) | *Carica papaya, Vasconcella hastata* | M. Greshoff (1890); M. Barger şi colab. (1937); T. R. Govindachari şi colab. (1957) |
| p.t. 65—68 °C<br>$[\alpha]_D$ +5°<br>(etanol) | *Carica papaya* | T. R. Govindachari şi colab. (1954) |
| p.t. 118—120 °C | *Gibberella fujikuroi, Fusarium lycopersicum* | C. Stoll (1954); C. Stoll şi colab. (1957) |
| p.t. 103—105°C | *Fusarium heterosporum, lycopersicum, vasinfectum, Gibberella fujikuroi* | T. Yabuta şi colab. (1934); Y. Yasue (1948); E. Gäumann şi colab. (1952) |
| p.f. 100—103 °C<br>$[\alpha]_D^{-7°}$<br>(cloroform) | *Actinidia polygama* | T. Sakan şi colab. (1959) |
| p.t. 179—180 °C | *Aniba duckei, rosaeodora* | W. B. Mors şi colab. (1957) |

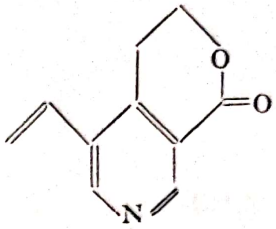
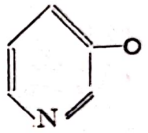
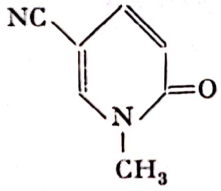
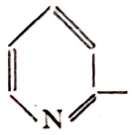
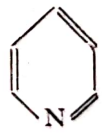
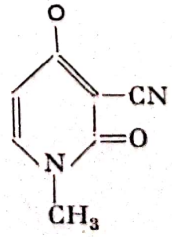
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Genţianină (Eritricină) | $C_{10}H_9O_2N$  |
| 3-Metoxi-piridină | $C_6H_7ON$  |
| Nudiflorină | $C_7H_6ON_2$  |
| α-Picolină (α-Metil-piridină) | $C_6H_7N$  |
| Piridină | $C_5H_5N$  |
| Ricinină | $C_8H_8O_2N_2$  |

*Tabela 58 (continuare)*

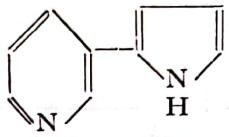
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 79—80 °C | *Gentiana kirilowii, olivieri* şi *alte specii de Gentiana, Erythraea centaurium, Dispacus azureus, Enicostemma littorale, Menyanthes trifoliata, Swetia japonica* | N. F. Proskurnina (1944); E. Steinegger şi T. Weibel (1951); S. Shibata şi colab. (1957); T. R. Govindachari şi colab. (1957) |
| p.f.$_1$ 40 °C | *Equisetum arvense, palustre, Thermopsis rhombifolia* | R. H. F. Manske şi L. Marion (1942); C. H. Eugster şi colab. (1953) |
| p.t. 161 °C | *Trewia nudiflora* | R. Mukherjee şi A. Chatterjee (1964) |
| p.f. 129,4 °C | *Rumex obtusifolius* | G. Welkinson (1958); R. E. R. Grimett şi F. B. Shorland (1959) |
| p.f. 115,26 °C | *Atropa belladonna, Aplopappus hartwegi, Quisqualis sinensis* | A. Goris şi A. Larsonneau (1921); S. F. Buehrer şi colab. (1939); T. Q. Chou şi T. Y. Owen (1951) |
| p.t. 201,5 °C | *Ricinus communis* | R. V. Tuson (1864); E. Späth şi E. Tschelnitz (1921); E. Späth şi G. Koller (1923); E. Leete şi F. H. B. Leitz (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

## ALCALOIZI CU NUCLEE PIROLIDINICE, PIROLICE, PIPERIDINICE SAU PIRIDINICE LEGATE DIRECT SAU PRINTR-O CATENĂ

Au fost identificate în *Equisetaceae*, *Lycopodiaceae*, *Crassulaceae*, *Papilionaceae*, *Canabinaceae*, *Chenopidiaceae*, *Asclepiadaceae*, *Solanaceae*, *Valerianaceae* şi *Compositae*.

**Tipul nicotinei.** Alcaloizii de acest tip sînt derivaţi, de cele mai multe ori parţial hidrogenaţi ai 3-piril-piridinei, dintre care cel mai important este nicotina.



3-Piril-piridină

Marea lor majoritate s-au găsit în tutun, alături de alţi alcaloizi înrudiţi structural.

Diferitele specii de nicotiana (se cunosc aproximativ 100 specii şi subspecii), se pot clasifica în patru grupe, după alcaloidul care predomină cantitativ.

Grupa A în care nicotina este alcaloidul principal, iar ceilalţi se găsesc în cantitate mică. Exemplu *Nicotiana rustica*, *N. alata*, *N. gossei*.

Grupa B în care alcaloidul principal este nornicotina şi în care alcaloizii secundari sînt în cantitate mică. Exemplu *N. glutinosa*, *N. tomentosa*, *N. maritima*.

Grupa C în care alcaloidul principal este anabasina. Exemplu *N. debneyi*, *N. glauca*.

Speciile sălbatice de *Nicotiana* conţin în general cantităţi mai mici de baze, decît cele cultivate.

Cantitatea cea mai mare o conţin frunzele, dar după G. Klein şi E. Herdlhoffer (1927), alcaloizii de tipul nicotinei apar în toate organele plantelor. În frunze partea mai bogată este marginea limbului, în timp ce zona bazală e cea mai săracă în alcaloizi. Aici ei formează săruri, în special cu acizii citric şi malic.

Alături de alcaloizii tipici, în plantă se găsesc şi baze cu o alcătuire mai simplă (ex. pirolidina, N-metil-pirolidina, betaina etc.).

În tutun se găsesc două tipuri de alcaloizi din această clasă: unii în care de piridină se leagă un ciclu format din cinci atomi (pirolidina etc.) şi alţii în care cel de-al doilea ciclu este piperidina sau produşii ei de dehidrogenare.

Din prima grupă fac parte nicotina, nornicotina, nicotimina etc.

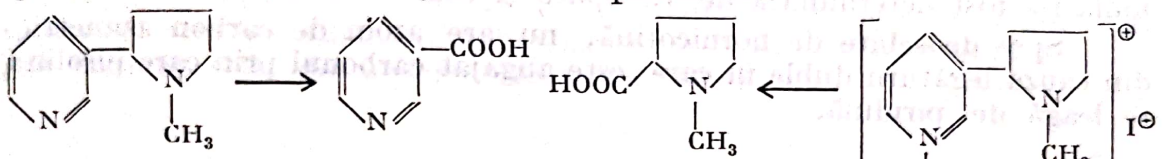
**Nicotina** este alcaloidul principal din tutun. În frunze, spre exemplu pentru 100 părţi nicotină se găsesc circa 2,7 părţi din ceilalţi alcaloizi. *N. rustica* conţine o cantitate mai mare decît *N. tabacum* (8% nicotină faţă de 2%). A mai fost găsită şi în alte plante (*Cannabis sativa*, *Asclepias syriaca*, *Sedum acre* etc.).

Nicotina este un lichid incolor, antrenabil cu vapori de apă, proprietate folosită la izolarea ei. Distilă fără descompunere în curent de hidrogen sau în vid. Se dizolvă în solvenţii organici (etanol, eter etc.). O com-

Scanned with OKEN Scanner

portare oarecum aparte o are faţă de apă, întrucît numai la temperaturi sub 60°C şi mai ridicate decît 120°C e miscibilă în orice proporţie. Între 60 şi 120°C miscibilitatea e limitată. Are proprietăţile unei baze diterţiare. La aer se îmbrunează. Sărurile sale sînt în general dextrogire, spre deosebire de baza liberă puternic levogiră. Spre exemplu clorhidratul are $[\alpha]_D + 102{,}2°$ (în apă).

Prezenţa nucleului piridinic este dovedită prin faptul că la o degradare oxidativă se obţine acid nicotinic. Supunînd iodmetilatul nicotinei unor oxidări selective, P. Karrer (1925) a reuşit să ajungă la acid (—)-higric, demonstrînd existenţa inelului pirolidinic.

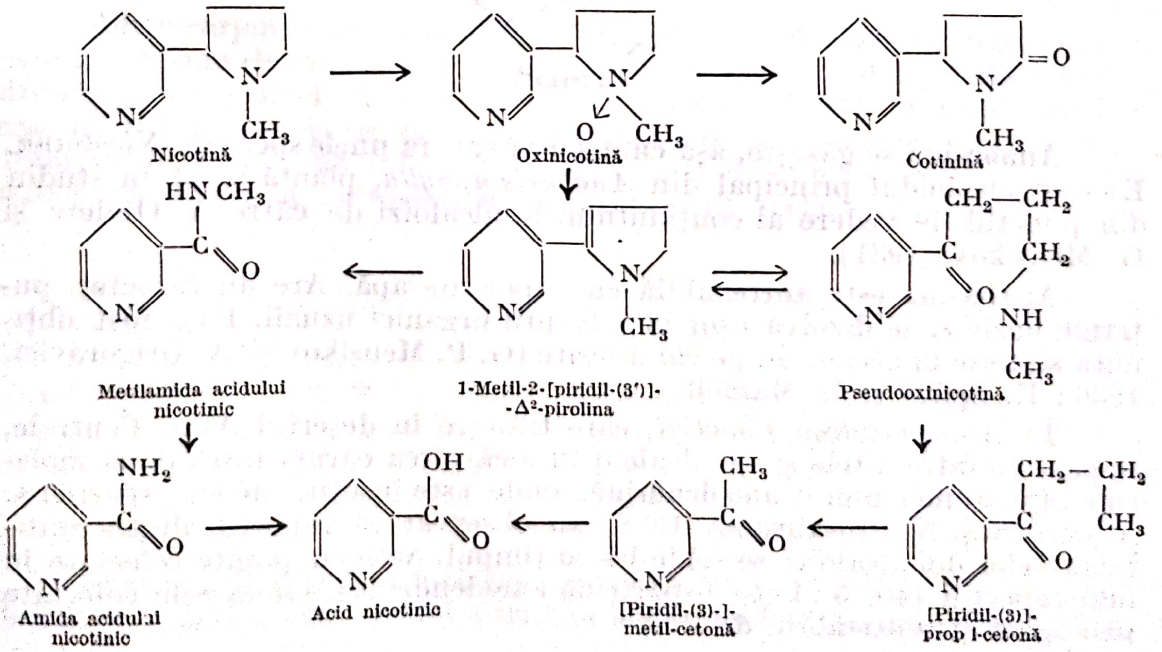


Nicotină — Acid nicotinic — Acid (—)-higric — Iodmetilatul nicotinei

Sinteza nicotinei (A. Pictet, 1904; E. Späth, 1928) a confirmat structura propusă de A. Pinner (1893).

Sub acţiunea de lungă durată a oxigenului din aer la 30°C, nicotina este degradată oxidativ cu formare de oxinicotină, miosmină, acid nicotinic, metilamină, amoniac etc. (E. Wada şi colab., 1959). Aceasta arată că o parte a transformărilor suferite de alcaloid în timpul depozitării şi a fermentării tutunului sînt neenzimatice.

În timpul fermentării tutunului nicotina suferă transformări în care este vizat în primul rînd ciclul pirolidinic. Acest şir de degradări, bazat pe substanţele izolate din tutunul fermentat (W. G. Frankenburg şi colab., 1952, 1955), este redat în parte de schema de mai jos



Nicotină — Oxinicotină — Cotinină

Metilamida acidului nicotinic — 1-Metil-2-[piridil-(3')]-$\Delta^2$-pirolina — Pseudooxinicotină

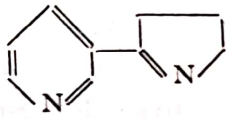
Amida acidului nicotinic — Acid nicotinic — [Piridil-(3)-]-metil-cetonă — [Piridil-(3)]-prop l-cetonă

Nicotina este un excitant al sistemului nervos central şi periferic. Provoacă contracţia vaselor sanguine. Are acţiune insecticidă, folosită în combaterea dăunătorilor.

**Nornicotina**, avînd un atom de carbon asimetric, este optic activă. În natură au fost găsite toate cele trei forme. Forma levogiră e răspîndită în cantităţi mari în multe specii de *Nicotiana*, iar cea dextrogiră a fost identificată în *Duboisia hapwoodi*. (—)-Nornicotina ca şi (+)-nornicotina sînt substanţe lichide, care dau săruri frumos cristalizate.

**Miosmina** este un alcaloid descoperit iniţial în fumul de tutun. Formula i-a fost determinată de E. Späth şi colab. (1936).

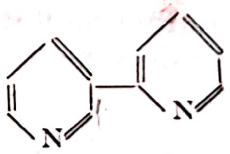
Spre deosebire de nornicotină, nu are atom de carbon asimetric, din cauza legăturii duble în care este angajat carbonul prin care pirolina se leagă de piridină.



Miosmină

Poziţia legăturii duble a fost stabilită cu ajutorul spectrului IR (B. Witkop, 1954).

**Tipul anatabinei.** În molecula lor două cicluri piridinice ca atare sau hidrogenate se leagă în poziţiile 2 şi 3. De altfel **3',2-dipiridilul** a fost izolat din tutun, unde se întîlnesc şi alţi alcaloizi de acest tip.



3',2-Dipiridil

**Anabasina** se găseşte, aşa cum s-a văzut, în unele specii de *Nicotiana*. Ea este alcaloidul principal din *Anabasis aphylla*, plantă luată în studiu din punctul de vedere al conţinutului în alcaloizi de către A. Orehov şi G. Menşikov (1931).

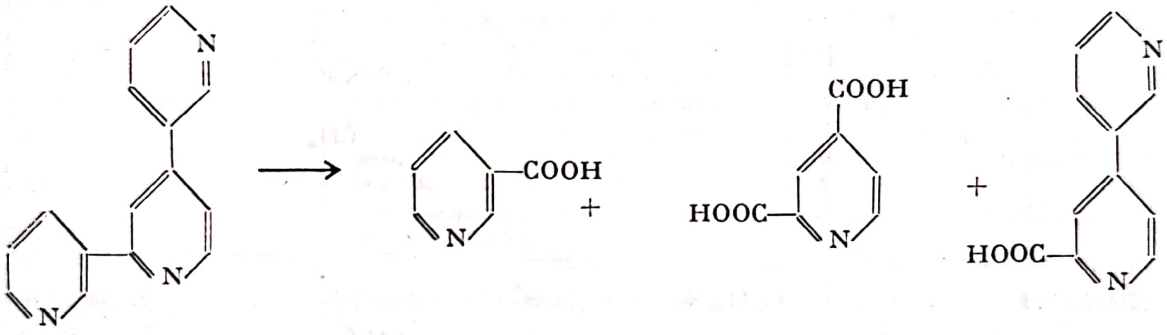
Anabasina este antrenabilă cu vapori de apă. Are un caracter puternic bazic şi se dizolvă uşor în solvenţii organici uzuali. Ea a fost obţinută sintetic în acelaşi an pe căi diferite (G. P. Menşikov şi A. Grigorovici, 1936; E. Späth şi L. Mamoli, 1936).

În *Ammodendron Conollyi*, care trăieşte în deşertul Asiei Centrale, se găseşte între altele şi un alcaloid în alcătuirea căruia intră două molecule piperidinice numit **amodendrină**, unde este însoţită de (+)-sparteină. A. Orehov şi N. Proskurnina (1938) au observat că raportul dintre cantitatea celor doi alcaloizi se schimbă cu timpul. Astfel în plante colectate în iulie raportul este 5 : 1 ((+)-sparteină/amodendrină), iar la cele colectate în august şi septembrie de 2 :3.

Amodendrina cristalizează din eter umed cu o moleculă de apă sub forma de prisme cu p.t. 73—74°C. Baza anhidră nu se topeşte net (50–60°C). Substanţa se dizolvă uşor în etanol şi cloroform, greu în apă, eter şi eter de petrol. În ceea ce priveşte structura, nu este precizată poziţia legăturii duble.

**Tipul nicotelinei.** Se cunoaşte pentru moment un singur alcaloid cu această structură.

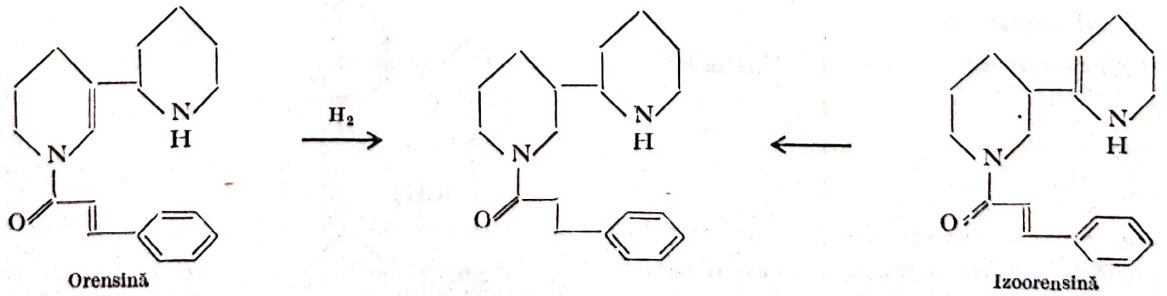
**Nicotelina** a fost pusă în evidenţă în tutun încă în 1901. Structura ei însă a fost determinată abia în ultima vreme, pe baza produşilor de degradare şi a spectrului IR (F. Kuffner şi E. Kaiser, 1954). Spre deosebire de ceilalţi alcaloizi din tutun, în molecula ei intră trei cicluri piridinice, ceea ce face ca prin oxidare cu permanganat de potasiu să dea acid nicotinic, acid piridin-2,4-dicarboxilic şi un acid 3,4′-dipiridilcarboxilic, aşa cum se vede din schema alăturată




Nicotelină — Acid nicotinic — Acid piridin-2.4-dicarboxilic — Acid 3.4′-dipiridilcarboxilic

**Tipul adenocarpinei.** În diferite specii de *Adenocarpus* s-au găsit alcaloizi, asemănători celor de tipul anatabinei, care sînt însă N-acilaţi.

**Adenocarpina**, substanţă optic activă, se găseşte în natură sub cele trei forme (levogiră, dextrogiră şi racemică). La hidroliză dă tetrahidroanabasina şi acid cinamic (I. Ribas şi colab., 1951). Forma inactivă mai poartă şi numele de orensină. Se cunoaşte şi un izomer al orensinei, **izoorensina**. Cele două substanţe se deosebesc doar prin poziţia legăturii duble. De aceea la hidrogenare catalitică dau acelaşi tetrahidroderivat

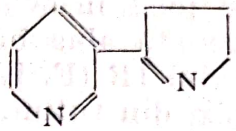
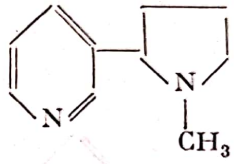
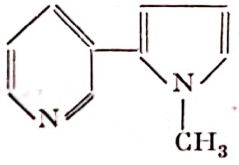
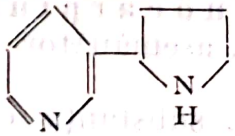
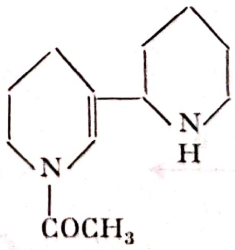
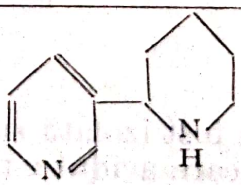



Orensină — Izoorensină

**Santiaguina** a fost izolată sub cele două forme (+) şi (—). Are o moleculă mai mare în care acidul α-truxilic leagă amidic tetrahidro-anabasina.

*Tabela*

**Alcaloizi cu nucleu pirolidinice, pirolice, piperidinice**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul nicotinei* | |
| Miosmină | $C_9H_{10}N_2$  |
| (−)-Nicotină | $C_{10}H_{14}N_2$  |
| Nicotirină | $C_{10}H_{10}N_2$  |
| (+)-Nornicotină | $C_9H_{12}N_2$  |
| (−)-Nornicotină | $C_9H_{12}N_2$ |
| (±)-Nornicotină | $C_9H_{12}N_2$ |
| *Tipul anatabinei* | |
| (±)-Amodendrină | $C_{12}H_{20}ON_2$  |
| (−)-Anabasină | $C_{10}H_{14}N_2$  |

59

sau piridinice legate direct sau printr-o catenă

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 45 °C | *Nicotiana tabacum* | A. Wenusch şi R. Schöller (1933); E. Späth şi colab. (1936); W. G. Frankenburg şi Gottscho (1949) |
| $p.f._{730}$ −246 °C<br>$[\alpha]_D$ −169,3°<br>$d_4$ 1,0180 | *Nicotiana tabacum şi* alte specii de *Nicotiana, Equisetum arvense* şi alte specii de *Equisetum, Eclipta alba* (erecta), *Duboisia hopwoodii, Sedum acre, Atropa belladonna, Datura fastuosa* şi alte specii de *Datura, Withania somnifera, Mucuna pruriens, Zinnia elegans, Sempervivum arachnoideum, Lycopodium annotinum* şi alte specii de *Lycopodium* | M. Vauquelin (1809); W. Posselt şi L. Reimann (1829); A. Pictet (1904); E. Späth (1928); R. H. F. Manske şi L. Marion (1942); S. N. Pal şi M. Narasimhan (1943); W. Bottomley şi colab. (1945); D. N. Majumdar (1952); R. Wahl (1952); O. Achmatovich şi W. Roden wald (1959); R. R. Paris şi P. Frigot (1959) |
| p.f. 280 °C | *Nicotiana tabacum, glutinosa* | A. Wenusch (1935); E. Leete şi V. M. Bell (1959) |
| $[\alpha]_D$ + 88,8° | *Duboisia hopwoodii* | C. S. Hicks şi H. Le Messurier (1935); E. Späth şi colab. (1935) |
| $p.f._{0.5}$ 120 °C<br>$[\alpha]_D$ −88,8° | *Nicotiana tabacum* | M. Ehrenstein (1931); E. Späth şi F. Kesztler (1937) |
| p.f. 294 °C | *Nicotiana tabacum* | M. Ehrenstein (1931); E. Späth şi F. Kesztler (1937) |
| p.t. 73—74 °C | *Ammodendron conollyi* | A. P. Orehov şi N. F. Proskurnina (1935); A. P. Orehov (1936) |
| $p.f._2$ 104—105°C<br>$[\alpha]_D$ −82,20°<br>$d_{20}$ 1,0455 | *Anabasis aphylla, Nicotiana glauca, tabacum* | A. P. Orehov (1929, 1934); C. R. Smith (1935); E. Späth şi L. Mamoli (1936); F. Kuffner şi colab. (1956) |

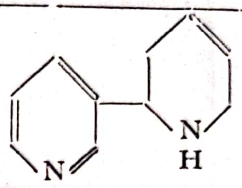
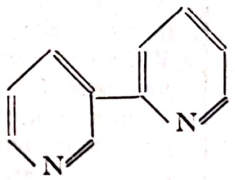
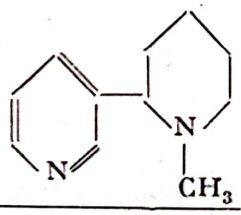
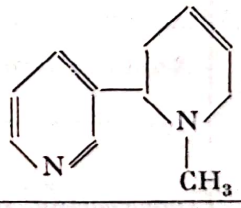
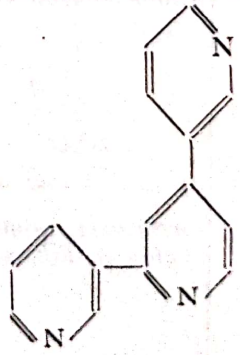
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Anabasină | $C_{10}H_{14}N_2$ |
| (−)-Anatabină | $C_{10}H_{12}N_2$  |
| (±)-Anatabină | $C_{10}H_{12}N_2$ |
| 3′,2-Dipiridil(Izonicoteină) | $C_{10}H_8N_2$  |
| Izoamodendrină ((±)-Amodendrină, Sferocarpină) | $C_{12}H_{20}ON_2$ vezi (±) amodendrina |
| N-Metil-anabasină | $C_{11}H_{16}N_2$  |
| N-Metil-anatabină | $C_{11}H_{14}N_2$  |
| *Tipul nicotelinei* | |
| Nicotelină | $C_{15}H_{11}N_3$  |

*Tabela 59 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. 282 °C | *Nicotiana glauca, Duboisia myoporoides* | C. R. Smith (1935); C. Pyriki şi K. Oehler (1954); P. T. Mortimer şi S. Wilkinson (1957) |
| $p.f._{10}$ 145—146 °C $[\alpha]_D$ —177,8° (fără solvent) | *Nicotiana tabacum, glutinosa* | E. Späth şi F. Kesztler (1937); E. Wada şi colab. (1959) |
| ulei p.t. 201 °C (dipicrat) | *Nicotiana tabacum, glutinosa* | E. Späth şi F. Kesztler (1937); E. Wada şi colab. (1959) |
| p.f. 294 °C | *Nicotiana tabacum* | E. Noga (1914); E. Späth şi S. Biniecki (1939) |
| p.t. 43—46 °C $[\alpha]_D$ + 15,9° (etanol) | *Ammodendron conollyi, Retama (Genista) sphaerocarpa* | N. F. Proskurnina şi V. M. Merlis (1949); J. Ribas şi J. Vega (1953); J. Dominguez şi colab. (1956) |
| $p.f._{12}$ 127—128 °C $[\alpha]_D$ —85,1° | Nicotina brută, *Anabasis aphylla* | A. Orehov şi G. Norkina (1932); E. Späth şi F. Kesztler (1937) |
| $p.f._{1}$ 120 °C $[\alpha]_D$ —171,4° | *Nicotiana tabacum* | E. Späth şi F. Kesztler (1937) |
| p.t. 147—148 °C | *Nicotiana tabacum* | A. Pictet şi A. Rotschy (1901); F. Kuffner şi E. Kaiser (1954); I. Thesing şi A. Müller (1956) |



Scanned with OKEN Scanner

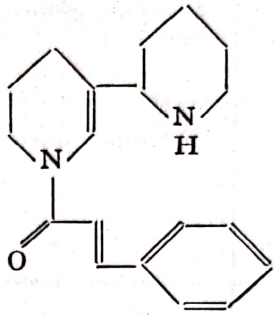
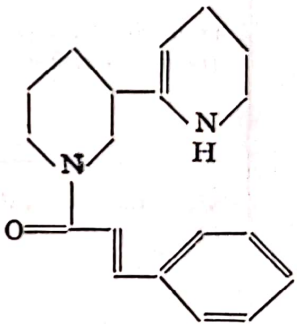
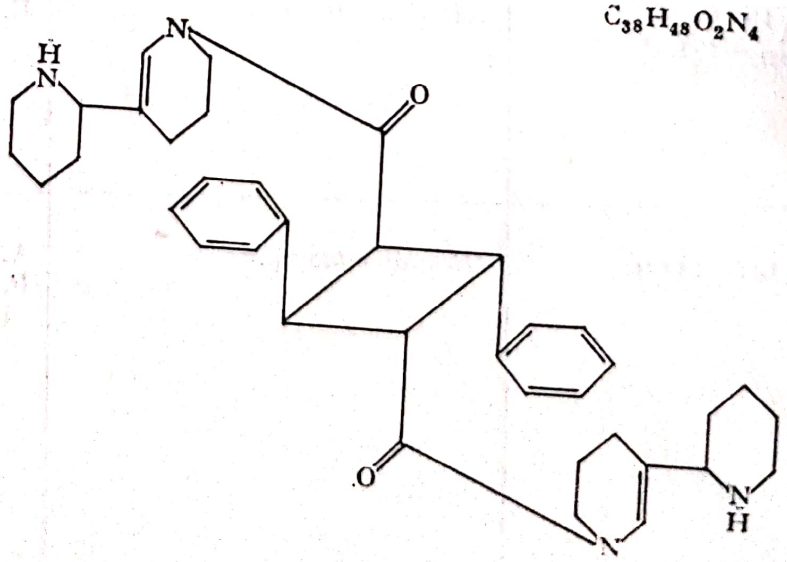
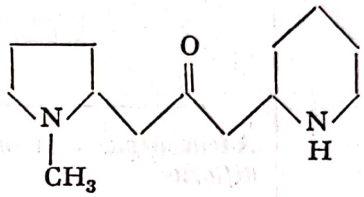
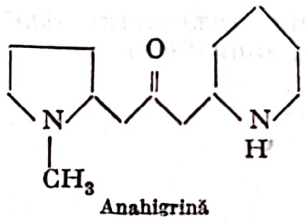
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul adenocarpinei* | |
| (+)-Adenocarpină (Teidină) | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| (−)-Adenocarpină | $C_{19}H_{24}ON_2$ |
| (±)-Adenocarpină (Orensină) | $C_{19}H_{24}ON_2$ |
| Izoorensină | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| (+)-Santiaguină | $C_{38}H_{48}O_2N_4$  |

*Tabela 59 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| ulei<br>p.t. 213 °C<br>(picrat)<br>$[\alpha]_D$ +31°<br>(etanol) | *Adenocarpus complicatus, foliolosus, viscosus* | I. Ribas şi P. Taladrid (1950); I. Ribas şi colab. (1951); G. A. Gonzales şi colab. (1953) |
| $[\alpha]_D$ −31°<br>(etanol) | *Adenocarpus commutatus, grandiflorus* | I. Ribas şi L. Costa (1952); M. R. Mendez şi I. Ribas (1958) |
| ulei<br>p.t. 210—211 °C<br>(picrat) | | |
| ulei<br>p.t. 209—210 °C<br>(clorhidrat) | *Adenocarpus complicatus, commutatus, grandiflorus* | I. Ribas şi E. Rivera (1953); M. R. Mendez şi I. Ribas (1958); I. Ribas şi M. Diago (1959) |
| p.t. 235—236 °C<br>$[\alpha]_D$ + 27°<br>(acid acetic) | *Adenocarpus complicatus, commutatus, foliolosus, grandiflorus* | I. Ribas şi P. Taladrid (1950); I. Ribas şi L. Costa (1952); M. R. Mendez şi I. Ribas (1958) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-Santiaguină | $C_{38}H_{48}O_2N_4$ |
| *Tipul anahigrinei* | |
| Anahigrină | $C_{13}H_{24}ON_2$  |

**Tipul anahigrinei.** Din *Withania somnifera*, s-a izolat recent **anahigrina**, în care piperidina și pirolidina sînt legate prin intermediul unui lanț de trei atomi de carbon. Structura ei amintește pe cea a cuschigrinei.



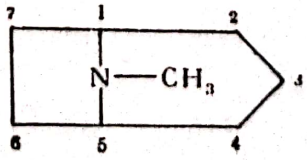
Anahigrină

Alte date ce se referă la alcaloizii cu nuclee pirolidinice, pirolice, piperidinice sau piridinice legate direct sau printr-o catenă, se găsesc în tabela 59.

## ALCALOIZI CU NUCLEU TROPANIC

Unul din compușii biciclici, ce pot lua naștere din piperidină și pirolidină este tropanul, în care atomii de carbon se numerotează în felul arătat în formula de mai jos.

Tropanul stă la baza unei grupe întregi de alcaloizi, care se deosebesc între ei pe de o parte prin felul în care este substituit acest nucleu în pozițiile 3, 6 și 7, pe de altă parte prin configurația lui, care deschide probleme interesante de stereochimie.

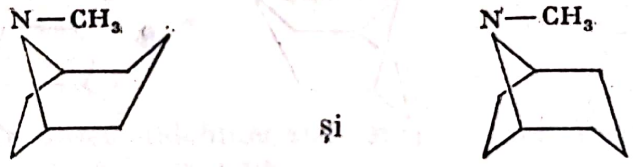


Tropan

*Tabela 59 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 235—236°C<br>$[\alpha]_D$ —27°<br>(acid acetic) | *Adenocarpus grandiflorus* | M. R. Mendez şi I. Ribas (1958) |
| $p.f._{0,2}$ 106 °C<br>p.t. 216—217,5°C<br>(clorhidrat) | *Withania somnifera* | J. D. Leary şi colab. (1964) |

Cercetări întreprinse în această clasă (R. Willstätter, 1921; A. Stoll şi colab., 1952, G. Fodor, 1952, 1954; E. Hardegger şi H. Ott, 1953 etc.) au arătat că molecula tropanului nefiind plană poate prezenta două forme cu o repartiţie spaţială diferită a atomilor de carbon.




Forma baie Forma scaun

Ca şi în cazul ciclohexanului, cele două forme trec cu uşurinţă una în alta, ceea ce face ca să nu se poată izola decît un singur tropan.

Dacă se ţine seama şi de faptul că substituentul unui atom de carbon este în măsură să ocupe poziţii spaţial diferite faţă de ciclu, se explică numărul mare de izomeri posibili.

Alcaloizi cu nucleu tropanic au fost găsiţi în *Erythroxylaceae*, *Convolvulaceae*, *Solanaceae*, *Dioscoreaceae*.

Majoritatea acestor alcaloizi au fost izolaţi din *Solanaceae* unde sînt însoţiţi şi de baze cu molecula mai simplă (N-metil-pirolidină, piridină etc.).

Ei se găsesc răspîndiţi în diverse organe ale plantelor. Astfel spre exemplu, determinări făcute asupra mătrăgunei (*Atropa belladona*) dau următorul conţinut total în alcaloizi:

| | |
|---|---|
| frunze | 0,4 % |
| rădăcini | 0,5 % |
| seminţe | 0,8 % |

iar în *Datura strammonium* (J. Feldhaus, 1905):

| | |
|---|---|
| rădăcina principală | 0,10 % |
| ramurile rădăcinii | 0,25 % |
| tulpină | 0,09 % |
| ramuri | 0,36 % |
| frunze | 0,39 % |
| petale | 0,43 % |
| vase din caliciu | 0,30 % |
| pericarp matur | 0,082 % |
| placenta fructelor coapte | 0,28 % |
| seminţe coapte | 0,48% |

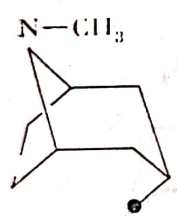
Aici apar în numeroase cazuri formele optic active alături de cele racemice.

De obicei se găsesc în natură ca săruri, mai ales cu acidul malic.

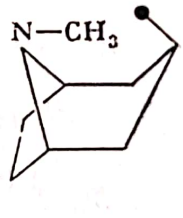
O caracteristică a celor mai mulţi dintre alcaloizii acestei grupe este faptul că prin hidroliză, ca urmare a ruperii legăturii esterice, dau naştere la un acid şi un aminoalcool de tip tropanic, în care o funcţiune hidroxilică ocupă totdeauna poziţia 3.

Aminoalcoolii care intră în alcătuirea lor sînt: tropina, pseudotropina, (—) şi (+)-dihidroxi-tropanul, teloidina, scopina şi (—)-ecgonina, precum şi derivaţii demetilaţi (norderivaţi) ai unora dintre ei.

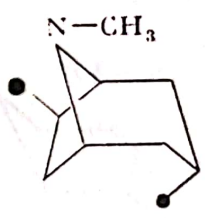
Formulele aminoalcoolilor de bază sînt date mai jos



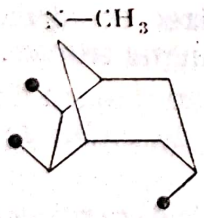
Tropină



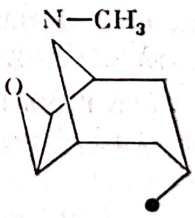
Pseudotropină



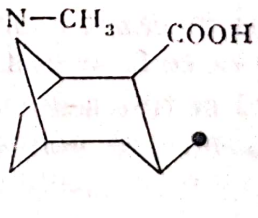
Dihidroxitropan



Teloidină



Scopină

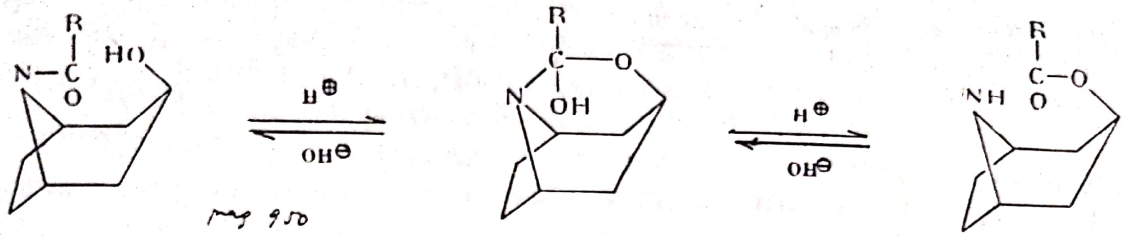


(—)-Ecgonină

Dintre aceştia au fost găsiţi liberi în plante doar tropina, pseudotropina şi scopina.

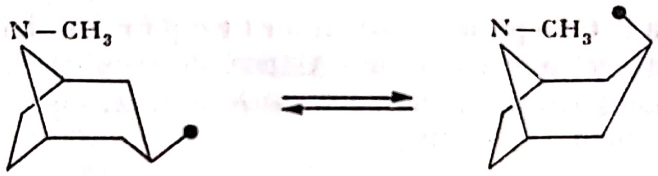
Stabilirea configuraţiei s-a făcut folosind metode chimice şi fizice. Astfel s-a constatat că în N-acilderivaţii pseudotropinei, sub acţiunea HCl, restul acil migrează de la atomul de azot la atomul de oxigen, în timp ce sub acţiunea alcaliilor are loc reacţia inversă de trecere de la un O-acilderivat la un N-acilderivat. Această reacţie nu o dau derivaţii corespunzători ai nortropinei. Cum o asemenea reacţie presupune ca fază intermediară ortoamino esteri, formarea lor nu este posibilă decît la derivaţii cu o con-

figurație corespunzătoare, așa cum se vede din schema ce urmează (G. Fodor și K. Nádor, 1952; A. Nickon și L. F. Fieser, 1952)

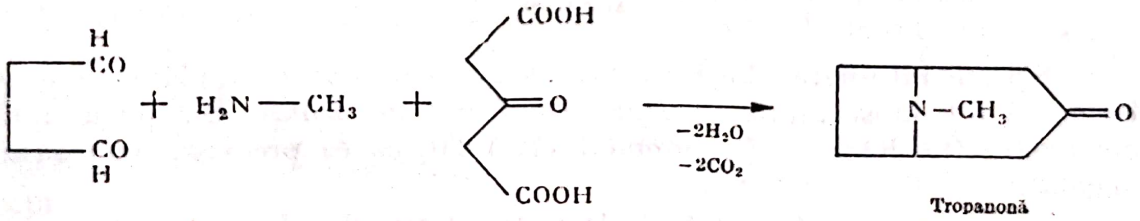


Această reacție pledează pentru formulele date mai sus pentru tropină și pseudotropină. În același sens dau indicații și măsurătorile de dipolmoment (G. R. Clemo și K. H. Jack, 1953), refracția moleculară, spectrele în IR (B. L. Zenitz și colab., 1952), ca și studiul cinetic al hidrolizei unor esteri ai lor (H. C. Beyerman și colab., 1956).

În cazul tropinei toate datele sînt în acord cu forma scaun a ciclului și așezarea ecuatorială a grupei hidroxil, pentru pseudotropină însă trebuie să se admită coexistența formei scaun cu forma vană

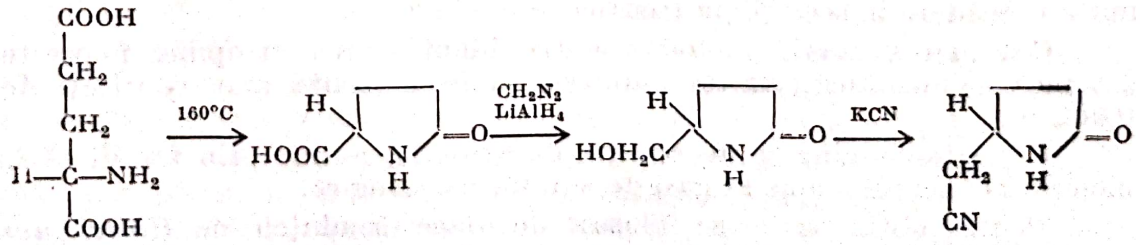


Prin condensarea aldehidei succinice cu metilamină și acid acetondicarboxilic se obține tropanona

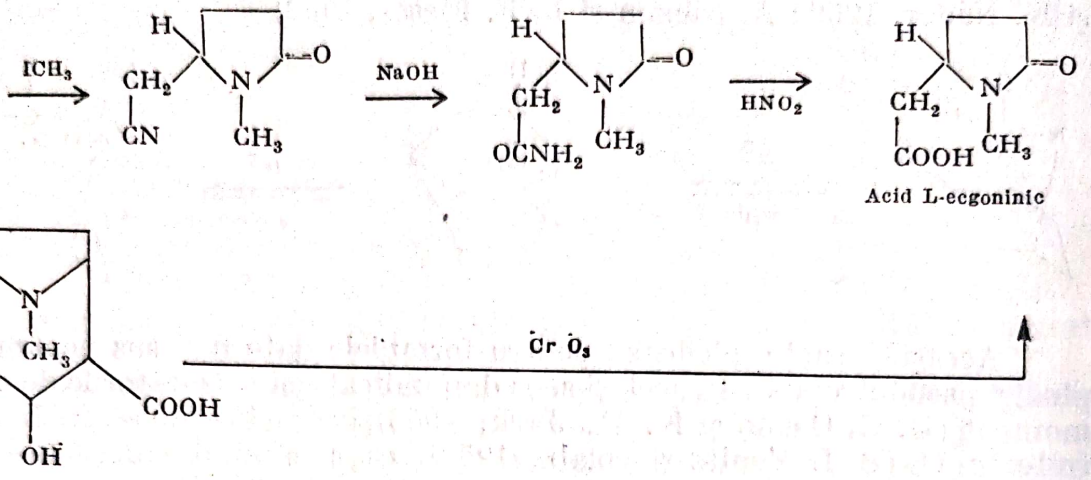


Tropanonă

Configurația absolută a (—)-ecgoninei s-a stabilit, prin înrudirea produsului ei de degradare, acid L-ecgoninic, cu acidul L-glutamic, redată schematic mai jos



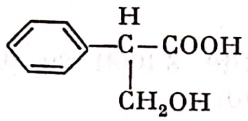
Acid L-glutamic




Ecgonină

Alcaloizii tropanici pot fi clasificaţi după natura aminoalcoolului component, în mai multe grupe.

**Esteri ai tropinei şi nortropinei.** Dintre esterii tropinei **atropina** este cel mai cunoscut. Alături de tropină, la hidroliza atropinei se obţine acid tropic, substanţă optic activă, care aici apare sub forma racemică (acid (±)-tropic).




Acid tropic

S-a pus întrebarea dacă atropina se găseşte ca atare în plante, sau se formează din hiosciamină în urma operaţiilor de izolare. S-a putut însă demonstra (G. Klein şi H. Sonnleitner, 1920) că ea preexistă în ţesutul vegetal.

Este o substanţă cristalină. Din etanol sau cloroform se obţine sub formă de prisme, greu solubile în apă.

Asupra organismului animal îşi manifestă acţiunea provocînd relaxarea muşchilor netezi. Are acţiune midriatică (dilatarea pupilei). Determină o scădere a secreţiilor gastrice etc.

Cea mai sensibilă metodă pentru identificarea atropinei foloseşte acţiunea ei midriatică, care se manifestă şi în prezenţa unei cantităţi de 0,002 mg.

**(—)-Hiosciamina** se deosebeşte de atropină numai prin faptul că în molecula ei acidul tropic se găseşte sub forma levogiră.

Pentru obţinerea ei se folosesc de obicei seminţele de *Hiosciamus muticus*, unde este însoţită de o cantitate foarte mică de alcaloizi secun-

dari. În natură hiosciamina se găseşte în cantităţi mult mai mari decît atropina.

Din etanol diluat se obţine sub formă de ace lungi care se dizolvă uşor în etanol şi cloroform. Este mult mai puţin solubilă în benzină decît atropina. La 15°C, 100 g benzină dizolvă 9,214 g atropină şi 0,920 g hiosciamină. În felul acesta se poate face separarea celor două baze.

Hiosciamina se racemizează cu uşurinţă (prin topire, în prezenţa alcaliilor etc.), de aceea trebuie luate anumite precauţii la izolarea ei.

Are aceeaşi acţiune fiziologică, dar mai accentuată decît atropina.

Pe lîngă o serie de alţi alcaloizi de acest tip izolaţi din *Solanaceae*, din *Convolvulaceae* s-au putut extrage **convolvina** şi **convolamina** din *Dioscoriaceae* **esterul senecionic al tropinei**, iar din *Erythroxylum coca*, s-a extras **benzoil-tropeina**.

**Esteri ai (—)-ecgoninei.** Marea lor majoritate se găsesc în frunzele de *Erythroxylum coca*, un arbust care trăieşte în America de Sud.

Pentru izolarea lor se recomandă o extracţie cu petrol (200—250°C), după o prealabilă alcalinizare.

**(—)-Cocaina** este cel mai important alcaloid din frunzele de Coca. Se dizolvă greu în apă, uşor în solvenţii organici (benzen, eter de petrol, cloroform, etanol, acetonă etc.).

Prin hidroliză poate fi desfăcută în componenţi (ecgonină, acid benzoic şi metanol). Hidroliza are loc mai uşor în cataliză bazică decît acidă. Prin simplă fierbere cu apă se desface legătura esterică cu metanolul.

Din cauză că cocaina este alcaloidul cu cea mai largă întrebuinţare, în industrie deseori nu se caută să se separe cocaina de bazele ce o însoţesc, ci se hidrolizează întregul extract, apoi se izolează ecgonina, care prin benzoilare şi metilare este transformată în cocaină.

Acţiunea fiziologică a cocainei se manifestă asupra sistemului nervos periferic. În doze mari paralizează sistemul nervos central. Produce obişnuinţă.

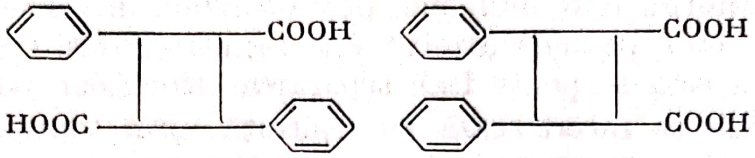
**Benzoil-ecgonina** este un produs de scindare parţială a cocainei, dar poate fi privită şi ca o fază intermediară în sinteza ei. În *Erythroxylum coca* se găseşte în cantităţi mici.

Se dizolvă uşor în alcalii, avînd o funcţiune carboxilică liberă.

În varietăţile de coca, ce trăiesc în Java, **(—)-cinamil-cocaina** formează 50% din totalul alcaloizilor. Se deosebeşte de (—)-cocaină doar prin natura acidului ce esterifică hidroxilul ecgoninei, aici acidul cinamic.

O. Hesse (1889) a izolat din frunzele de coca **α-** şi **β-truxilinele** sub forma amestecului pe care el l-a numit **cocamină**. Mai tîrziu C. Liebermann (1889) a arătat că este vorba de un amestec de doi izomeri pe care i-a numit α- şi β-truxilină.

Cele două truxiline sînt esteri ai metilecgoninei (ecgonina esterificată cu alcoolul metilic) cu acidul α- respectiv β- truxilic. Acizii truxilici sînt produşi de dimerizare ai acidului cinamic.

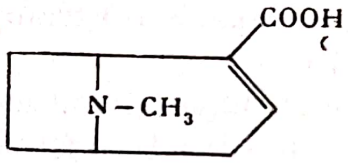



Acid α-truxilic Acid β-truxilic

O moleculă de acid truxilic angajează două molecule de metilecgoninã.

α-Truxilina se dizolvă greu în eter de petrol, proprietate ce poate fi folosită la separarea ei de cocainã. În apă se dizolvă de asemenea greu, se dizolvă însă în majoritatea solvenţilor organici. Este levogiră şi are gust amar.

Aşa cum se vede din formula dată în tabela 60, în molecula **esterului metilic al ecgonidinei** se află un produs de deshidratare al ecgoninei, ecgonidina




Ecgonidină

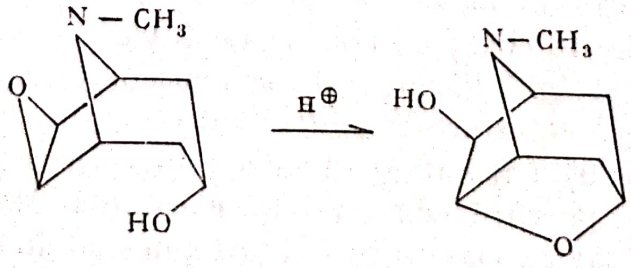
**Esteri ai scopinei şi norscopinei.** Se găsesc în natură sub forma scopolaminei şi nor-scopolaminei.

**Scopolamina (hioscina)** a fost izolată pentru prima dată din soluţiile mume de la prepararea (—)-hiosciaminei din *Hyosciamus muticus*, de către A. Ladenburg (1881), care i-a dat numele de hioscină. Mai tîrziu (1892) E. Schmidt izolează din *Scopolia atropoides* scopolamina, care s-a dovedit a fi identică cu hioscina lui Ladenburg.

Ea este alcaloidul principal din *Datura metel*, plantă folosită pentru obţinerea ei pe cale industrială.

Scopolamina se prezintă sub forma unui sirop, care dă un monohidrat solid.

Prin hidroliză se desface în acid (—)-tropic şi scopină. Hidroliza trebuie făcută cu anumite precauţii, deoarece scopina este sensibilă la acizi, transformîndu-se în scopolină.




Scopină Scopolină

G. Fodor şi J. Toth (1956) au realizat sinteza totală a scopolaminei. În plante s-a identificat alături de forma levogiră şi cea racemică.

**Nor-scopolamina** este produsul rezultat prin demetilarea scopolaminei.

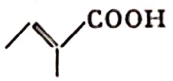
**Esteri ai pseudotropinei.** **Tropacocaina,** esterul cu acid benzoic, se găseşte în frunzele de coca. E solubilă în amoniac diluat.

**Tigloidina,** în care acidul tiglic se leagă esteric de pseudotropină, a fost extrasă din *Duboisia myoporoides.*

**Esteri ai dihidroxi-tropanului.** Dihidroxi-tropanul apare sub forma levogiră esterificat cu acid izovalerianic în **valeroidină** şi cea dextrogiră în **ditigloil(+)-dihidroxi-tropan,** în care acidul tiglic esterifică doi hidroxili.

**Esteri ai teloidinei.** În *Datura meteloides* se găseşte în cantitate de circa 0,07 % **meteloidină,** care prin hidroliză se desface în teloidină şi acid tiglic. Este greu solubilă în apă.

**Tigloil-meteloidina** conţine două resturi de acid tiglic.

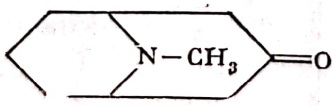



Acid tiglic

**Alţi derivaţi tropanici.** O structură diferită de aceea a celorlalţi alcaloizi tropanici descrişi mai sus o are **dioscorina.**

**Alcaloizi de tipul pseudopeletierinei.** La baza acestor alcaloizi stă un biciclu la formarea căruia participă două nuclee piperidinice care îşi pun în comun pe lîngă atomul de azot şi doi atomi de carbon.

Din formula **pseudopeletierinei** reiese înrudirea ei cu alcaloizii cu nucleu tropanic. Într-adevăr pseudopeletierina este un omolog ciclic superior al tropinonei.

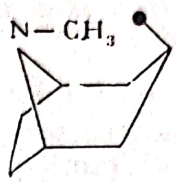
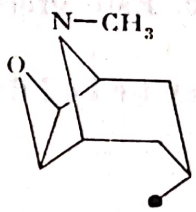
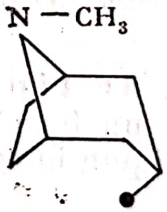
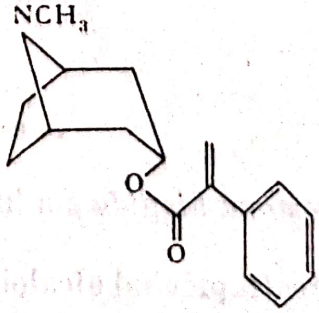



Pseudopeletierină

Din *Argemona hispida* s-a izolat **argemonina** cu o structură asemănătoare.

Alte indicaţii privind alcaloizii cu nucleu tropanic sînt date în tabela 60.

*Tabela*
**Alcaloizi cu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Aminoalcooli găsiți liberi*<br>Pseudotropină | $C_8H_{15}ON$<br>  |
| Scopină | $C_8H_{13}O_2N$<br>  |
| Tropină | $C_8H_{15}ON$<br>  |
| *Esterii tropinei și nortropinei*<br>Atropamină (Apoatropină) | $C_{17}H_{21}O_2N$<br>  |

60

**nucleu tropanic**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 108 °C | *Datura innoxia (fastuosa)* | W. C. Evans şi M. Wellendorf (1959) |
| p.t. 76 °C | *Scopolia carniolica*, în alte plante (ex. *Atropa belladonna, Hyoscyamus niger*) prezenţa ei nu e sigură | A. Romeike (1953); I. Bendík şi colab. (1958) |
| p.t. 64 °C | *Atropa belladonna, Datura innoxia, Hyoscyamus muticus, niger, Scopolia carniolica* | Potjewijd (1934); H. King şi L. L. Ware (1941); W. C. Evans şi M. W. Partridge (1949); I. Bendík şi colab. (1958); W. C. Evans şi M. Wellendorf (1959) |
| p.t. 62 °C | *Atropa belladonna, lutea, Datura innoxia, stramonium, inermis, Hyoscyamus niger, Phisochlaina orientalis* | O. Hesse (1891); A. Romeike (1953); N. I. Teleşko (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

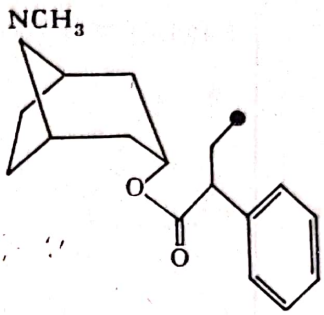
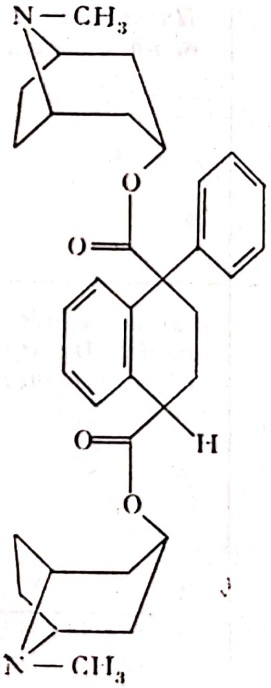
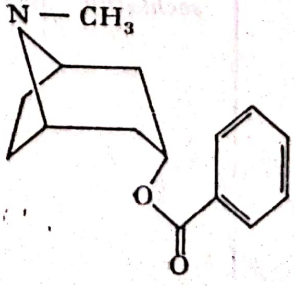
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Atropină ((±)-Hiosciamină) | $C_{17}H_{23}O_3N$  |
| Beladonină | $C_{34}H_{42}O_4N_2$  |
| Benzoil-tropeină | $C_{15}H_{19}O_2N$  |

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 115—116 °C | *Atropa belladonna* etc. vezi hiosciamina | Geiger şi O. Hesse (1833); A. Ladenburg (1879); R. Willstaetter (1901) etc. vezi hiosciamina |
| p.t. 129 °C | *Atropa belladonna* | W. Küssner (1938); H. A. Newey şi J. G. Erickson (1950) |
| p.t. 58 °C (dihidrat) | *Erythroxylum coca* | Merck citat de Wolfes şi Hromatka (1933) |

Scanned with OKEN Scanner

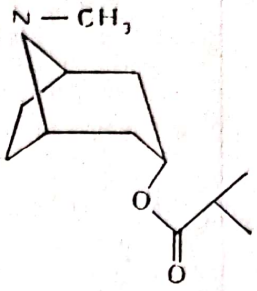
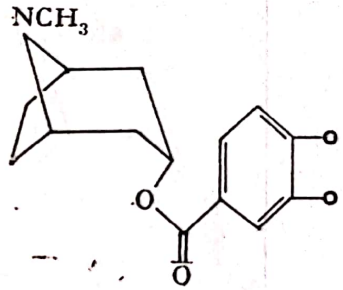
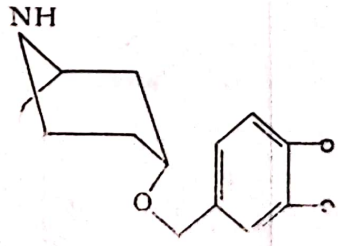
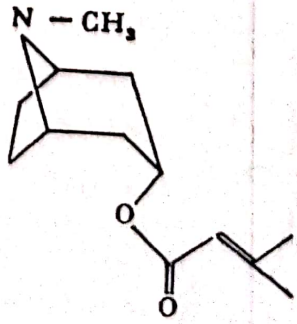
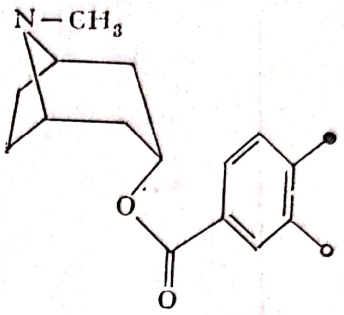
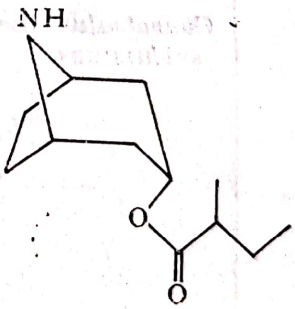
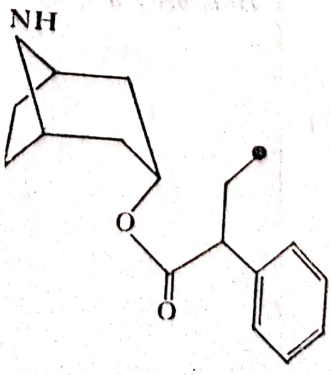
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Butropină | $C_{12}H_{21}O_2N$  |
| Convolamină | $C_{17}H_{23}O_4N$  |
| Convolvină | $C_{16}H_{21}O_4N$  |
| Ester senecionic al tropinei | $C_{13}H_{21}O_2N$  |

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| ulei<br>p.t. 242 °C<br>(bromhidrat) | *Duboisia leichhardtii* | W. Deckers şi J. Maier (1953); E. I. Rosenblum şi W. S. Taylor (1954) |
| p.t. 114—115 °C<br>p.t. 237—239 °C<br>(clorhidrat) | *Convolvulus pseudocantabrica, subhirsutus* | A. P. Orehov şi R. A. Konovalova (1937); S. Iunusov şi colab. (1958) |
| p.t. 114—115 °C<br>p.t. 260—261 °C<br>(clorhidrat) | *Convolvulus pseudocantabrica, subhirsutus* | A. P. Orehov şi R. A. Konovalova (1937); S. Junusov şi colab. (1958). |
| | *Dioscorea hispida* | A. R. Pinder (1957) |



Scanned with OKEN Scanner

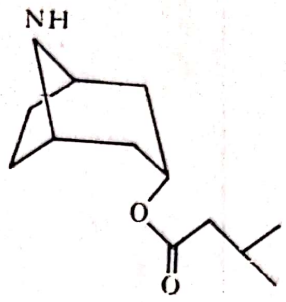
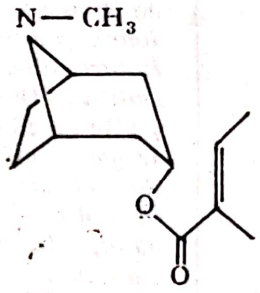
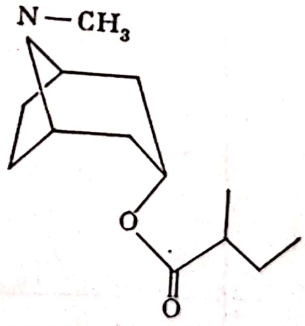
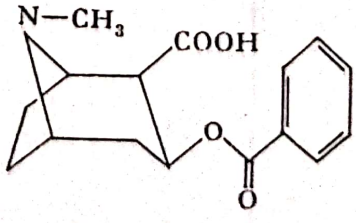
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Filabină | $C_{16}H_{21}O_4N$  |
| (—)-Hiosciamină | $C_{17}H_{23}O_3N$<br>vezi atropina |
| Izoporoidină | $C_{12}H_{21}O_2N$  |
| Norhiosciamină (Pseudohiosciamină, Solandrină) | $C_{16}H_{21}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 209—210 °C | *Phyllantus discoides* | J. Parello și colab. (1963) |
| p.t. 108,5°C<br>$[\alpha]_D$ —20,3°<br>(etanol abs.) | *Hyoscyamus niger* și alte specii de *Hyoscyamus*, *Atropa belladonna* și alte specii de *Atropa*, *Datura alba* și alte specii de *Datura*, *Duboisia leichhardtii* și alte specii de *Duboisia*, *Mandragora officinarum*, *Phisochlaina orientalis*, *Scopolia carniolica* și alte specii de *Scopolia*, *Methysticodendron amesianum* | Geiger și O. Hesse (1833); A. Kircher (1905); M. Stulnikov (1927); E. G. Múgica (1936); A. M. Barriga Villalba și colab. (1945); K. L. Handa și O. N. Channa (1952); I. J. Pachter și A. F. Hopkinson (1960) |
| ulei<br>p.t. 201—202 °C<br>(bromhidrat) | *Duboisia myoporoides* | G. Barger și colab. (1937, 1938) |
| p.t. 133—134 °C<br>$[\alpha]_D$ —21,5° | *Duboisia myoporoides*, *Mandragora officinalis*, *Scopolia japonica*, *Anisiodus luridus* etc. | W. Merck (1892); O. Hesse (1901); F. H. Carr și W. C. Reynolds (1912); G. Werner și E. Kassner (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

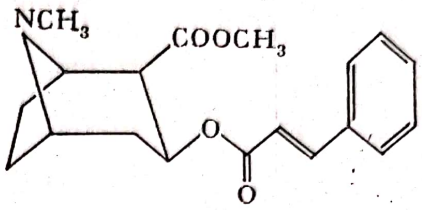
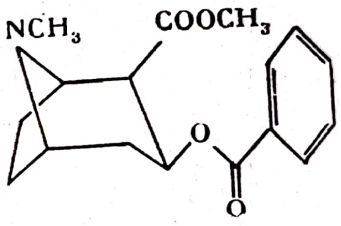
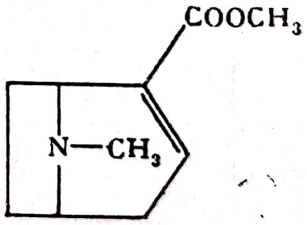
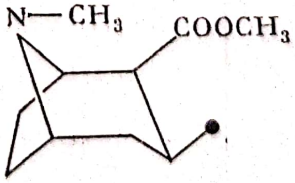
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Poroidină | $C_{12}H_{21}O_2N$  |
| Tigloil-tropină | $C_{13}H_{21}O_2N$  |
| Valtropină | $C_{13}H_{23}O_2N$  |
| *Esterii (—)-ecgoninei* | |
| Benzoil-ecgonină | $C_{16}H_{19}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| ulei<br>p.t. 225 °C<br>(bromhidrat) | *Duboisia myoporoides* | G. Barger și colab. (1937, 1938) |
| ulei<br>p.t. 207 °C<br>(bromhidrat) | *Datura ferox* | W. C. Evans și M. Wellendorf (1959) |
| ulei<br>p.t. 212 °C<br>(bromhidrat)<br>$[\alpha]_D$ +8° | *Duboisia leichhardtii* | W. Deckers și J. Maier (1955); E. I. Rosenblum și W. S. Taylor (1955) |
| p.t. 195 °C<br>$[\alpha]_D$ −63,6° | *Erythroxylum coca* | Zd. Skraup (1885) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-Cinamil-cocaină | $C_{19}H_{23}O_4N$  |
| (—)-Cocaină | $C_{17}H_{21}O_4N$  |
| Ester metilic al ecgonidinei | $C_{10}H_{15}O_2N$  |
| Ester metilic al (—)-ecgoninei | $C_{10}H_{17}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 121 °C<br>$[\alpha]_D$ −4,7°<br>(cloroform) | *Erythroxilum coca* | F. Giesel (1889) |
| p.t. 98 °C<br>$[\alpha]_D$ −16,4°<br>(cloroform) | *E. monogynum* | F. Wöhler (1862); Eijkman (1888); K. W. Rosenmund și F. Zymalkowski (1952); G. Fodor și O. Kovács (1953) |
| ulei<br>p.t. 153 °C<br>(cloraurat)<br>$[\alpha]_D$ −47,2° | *Erythroxylum coca* | J. R. Matchett și J. Levine (1941) |
| ulei<br>p.t. 212 °C<br>(clorhidrat) | *Erythroxylum coca* | A. W. K. de Jong (1939, 1940) |

Scanned with OKEN Scanner

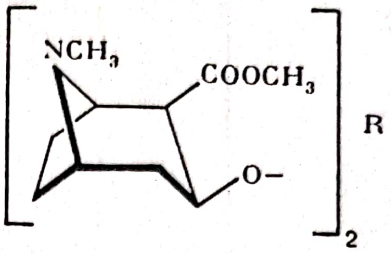
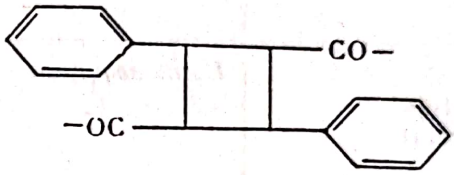
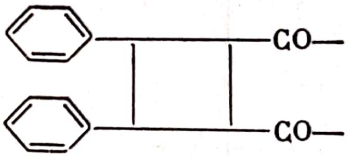
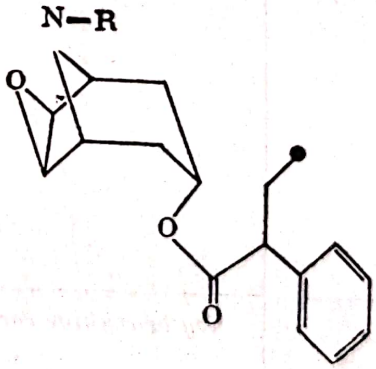
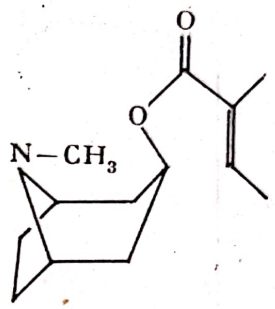
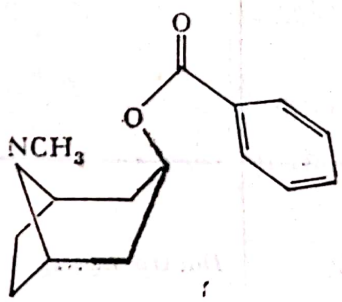
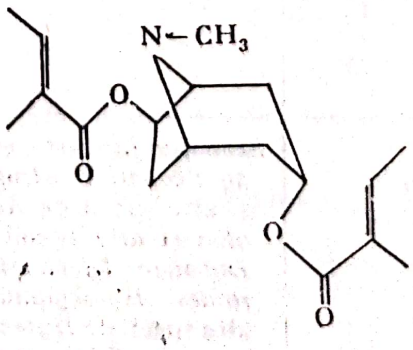
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| α-Truxilină (Cocamină, γ-Izato-propil-cocaină) | $(C_{19}H_{23}O_4N)_2$   R =   |
| β-Truxilină (Izococamină, δ-Izatopropil-cocaină) | $(C_{19}H_{23}O_4N)_2$ vezi α-truxilina R =   |
| *Esterii scopinei și norscopinei* | |
| (±)-Norscopolamină (Norhioscina) | $C_{16}H_{19}O_4N$   R=H |
| (−)-Scopolamină (Hioscină) | $C_{17}H_{21}O_4N$ vezi (±)-Norscopolamina R=$CH_3$ |

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t.~80 °C | *Erythroxylum coca* | O. Hesse (1889); C. Liebermann (1889, 1890). |
| la 45°C se strînge la ~120 °C se descompune $[\alpha]_D$ −29,3° | *Erythroxylum coca* | O. Hesse (1889); C. Liebermann (1889, 1890) |
| p.t. 101—103 °C (hidrat) | *Datura metel* | E. Gmelin (1940) |
| p.t. 59°C (monohidrat) $[\alpha]_D$ −28° | *Scopolia japonica* şi alte specii de *Scopolia*, *Atropa belladonna* şi alte specii de *Atropa*, *Datura alba* şi alte specii de *Datura*, *Duboisia leichhardtii*, *myoporoides*, *Hyoscyamus niger* şi alte specii de *Hyoscyamus*, *Mandragora officinarum*, *Physochlaina orientalis*, *praealta* | A. Ladenburg (1881); A. Kircher (1905); E. E. Hester şi E. D. Davy (1933); A. M. Barriga Villalba şi colab. (1945); W. C. Evans şi M. W. Partridge (1949); M. N. Semenova (1954); N. I. Teleşko (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Esterii pseudotropinei* | |
| Tigloidină | $C_{13}H_{21}O_2N$  |
| Tropacocaină | $C_{15}H_{19}O_2N$  |
| *Esterii dihidroxi-tropanului* | |
| Ditigloil-(+)-dihidroxi-tropan | $C_{18}H_{27}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| ulei p.t.234—235°C (bromhidrat) | *Duboisia myoporoides, Datura innoxia (fastuosa)* | G. Barger şi colab. (1937, 1938); W. C. Evans şi M. Wellendorf (1959) |
| p.t. 49 °C | *Erythroxylum coca* | F. Giesel (1891) |
| p.t. 150—151 °C (picrat) | *Datura ferox, innoxia, stramonium* | W. C. Evans şi M. Wellendorf (1958, 1959) |

Scanned with OKEN Scanner

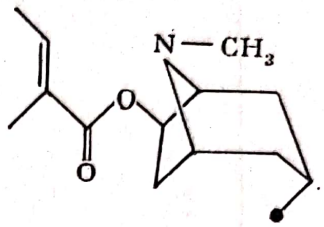
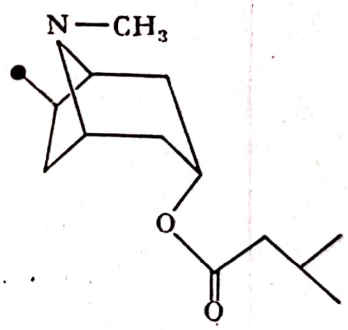
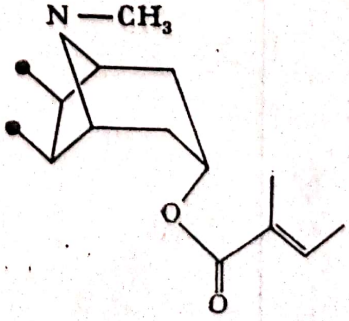
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tigloil-(—)-dihidroxi-tropan | $C_{13}H_{21}O_3N$  |
| Valeroidină | $C_{13}H_{23}O_3N$  |
| *Esterii teloidinei* | |
| Meteloidină | $C_{13}H_{21}O_4N$  |

*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 185 °C (bromhidrat) $[\alpha]_D$ −28,1° (cloroform) | *Datura cornigera* | W. C. Evans și W. J. Griffin (1963) |
| p.t. 85 °C $[\alpha]_D$ −9° (etanol) | *Duboisia myoporoides, Datura sanguinea* | G. Barger și colab. (1937, 1938); R. E. A. Drey și G. E. Foster (1953) |
| p.t. 141—142 °C (corectat) | *Datura meteloides, ferox, innoxia, metel, stramonium, tatula* | F. L. Pyman și W. C. Reynolds (1908); W. C. Evans și M. W. Part ridge (1949, 1953); A. Romeike (1956) |

Scanned with OKEN Scanner

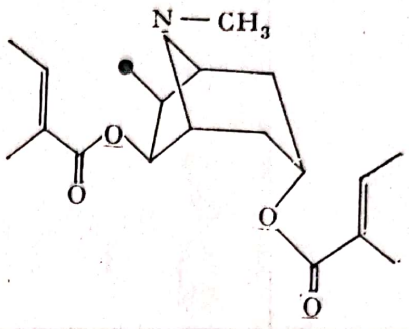
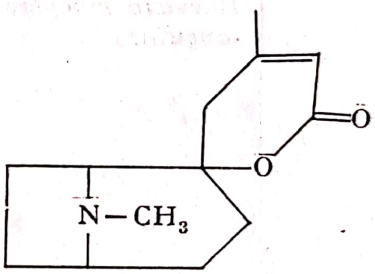
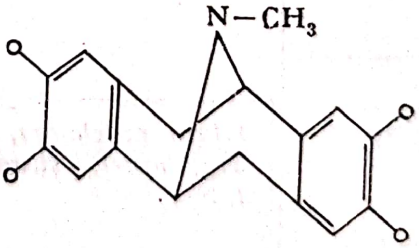
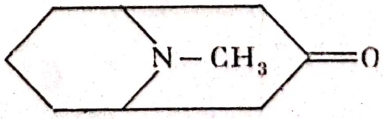
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tigloil-meteloidină | $C_{18}H_{27}O_5N$  |
| *Alți derivați tropanici* | |
| Dioscorină | $C_{13}H_{19}O_2N$  |
| *Alcaloizi de tipul pseudo-peletierinei* | |
| Argemonină | $C_{21}H_{25}O_4N$  |
| Pseudopeletierină | $C_9H_{17}N$  |

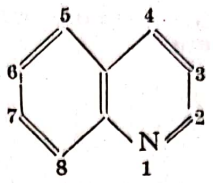
*Tabela 60 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 216 °C (bromhidrat) | *Datura ferox, innoxia, stramonium, tatula* | W. C. Evans şi M. W. Partridge (1957); W. C. Evans şi M. Wellendorf (1959) |
| p.t. 55 °C [α] −35° (cloroform) | *Dioscorea hirsuta, hispida* | H. W. Schütte (1897); A. R. Pinder (1951) |
| p.t. 153 °C [α] −214° (etanol) | *Argemona hispida, munita* | T. O. Soine şi O. Gisvold (1944); F. R. Stermitz şi colab. (1963) |
| p.t. 252–253 °C (picrat) | *Punica granatum* | C. Tanret (1879) |

Scanned with OKEN Scanner

# ALCALOIZI CU NUCLEU CHINOLINIC

La baza acestor alcaloizi răspîndiţi în *Rutaceae*, *Compositae*, *Asclepiadaceae* şi fungii, stă chinolina.



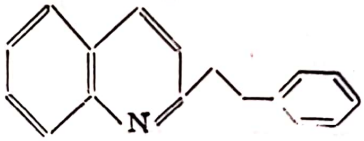
Chinolină

## ALCALOIZI CONŢINÎND DOAR HETEROCICLUL CHINOLINIC

**Derivaţi ai chinolinei.** Majoritatea alcaloizilor ce se încadrează aici, au fost găsiţi în *Galipea cusparia*, alături de **chinolină** şi **2-metil-chinolină** (chinaldină). Numeroase studii asupra lor au fost făcute de E. Späth.

În afară de derivaţii substituiţi în poziţia 2 cu un alchil, sînt cunoscuţi alcaloizi în care nucleul benzenic se leagă fie direct, fie prin intermediul unui etilen, în poziţia 2 a chinolinei. Din prima categorie fac parte **4-metoxi-2-fenil-chinolina** şi **4-metoxi-2[3′, 4′-metilen-dioxi-fenil]-chinolina**, care au fost găsite în *Lunasia amara*.

Din a doua categorie, cu scheletul de bază de mai jos, fac parte mai mulţi alcaloizi din *Galipea cusparia*



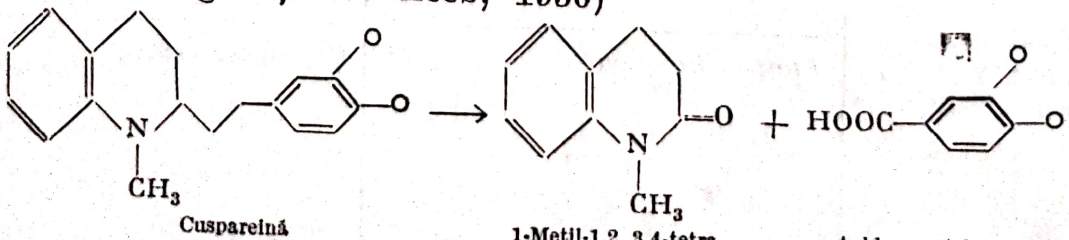

**Cusparina**, alcaloidul principal din *Galipea cusparia*, a fost obţinut în trei forme diferite ca şi culoare şi puncte de topire : ace incolore (90—91°C), ace galbene (91—92°C) şi ace brune (110—122°C) (M. Angelis, 1921).

Se dizolvă uşor în general în solvenţii organici, eterul de petrol face excepţie. E greu solubilă în apă. Tendinţa accentuată de a da săruri, frumos cristalizate, e folosită la separarea ei de celelalte baze ce o însoţesc.

Cu acidul sulfuric dă o coloraţie roşie.

**Cuspareina**, deşi poartă un nume care lasă să se bănuiască o corelaţie strînsă cu cusparina, totuşi cele două substanţe se deosebesc destul de mult structural. Cuspareina este un derivat al tetrahidro-chinolinei metilat la azot.

Prin oxidare cu permanganat de potasiu în acetonă se obţine acid veratric şi 1-metil-1, 2, 3, 4-tetrahidro-chinolonă-2 (N-metildihidro-carbostiril) (J. Schläger şi W. Leeb, 1950)

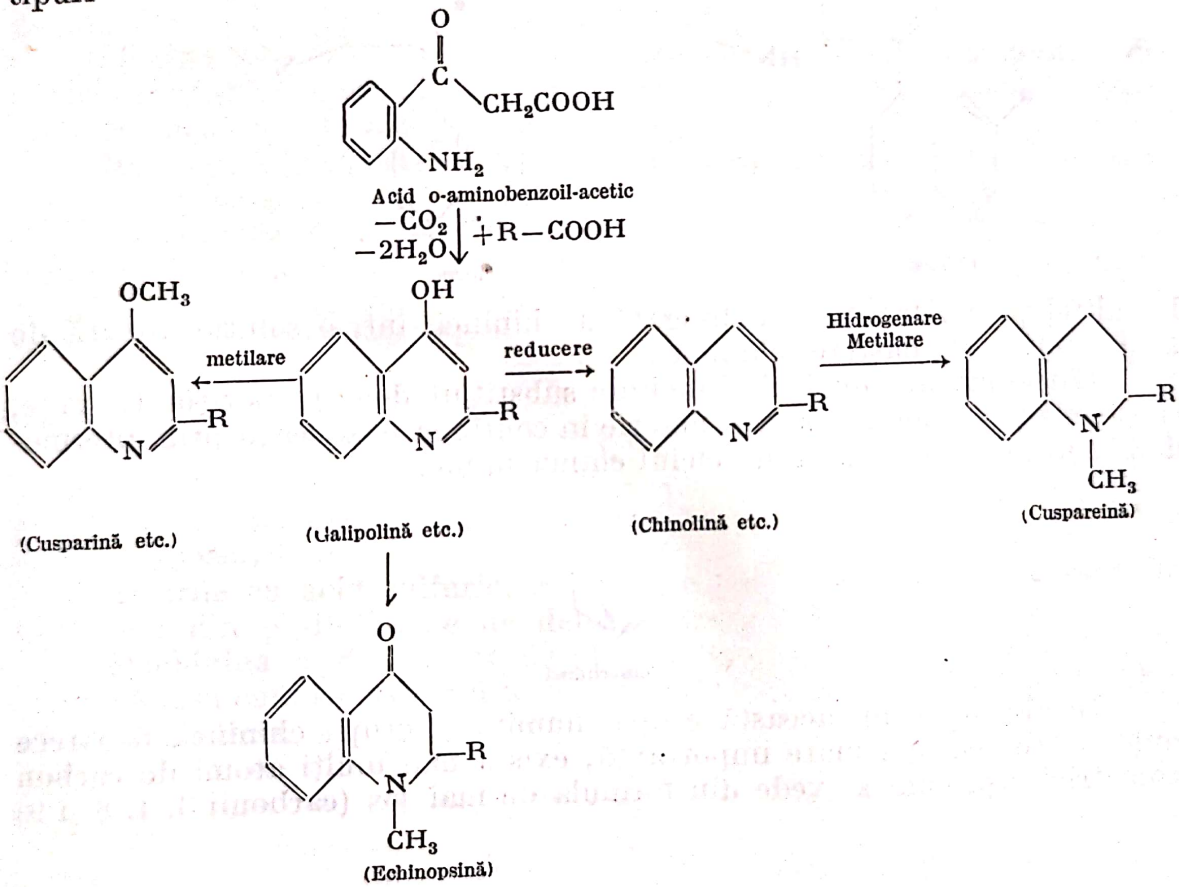


Cuspareină — 1-Metil-1,2, 3,4-tetrahidro-chinolonă-2 — Acid veratric

**Galipina** ca şi **galipolina** însoţesc alcaloizii amintiţi, în *Galipea cusparia.*

**Derivaţi ai chinolonelor.** Cei mai simpli reprezentanţi sînt **N-metil-α-chinolona şi echinopsina (N-metil-γ-chinolona).** Echinopsina se găseşte în diferite specii de *Echinops.*

C. Schöpf şi K. Thierfelder (1935) consideră că alcaloizii chinolinici descrişi mai sus iau naştere din acidul o-aminobenzoil-acetic, cu formarea unui 4-hidroxi-chinolin-derivat, din care este uşor să se treacă la celelalte tipuri



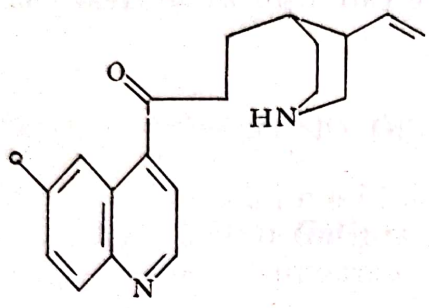

## ALCALOIZI CONŢINÎND ŞI UN AL DOILEA HETEROCICLU

O altă grupă de alcaloizi o formează aceea în care de nucleul chinolinic se leagă un heterociclu prin intermediul unuia sau al mai multor atomi de carbon. Asemenea alcaloizi se întîlnesc în speciile *Cinchona* şi *Remijia.*

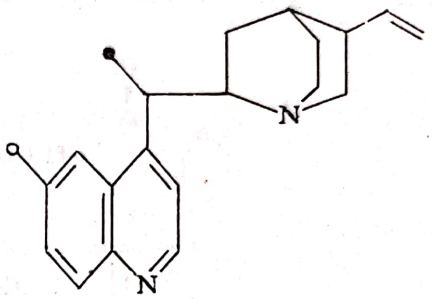
Indigenii din America de Sud cunoşteau de multă vreme acţiunea binefăcătoare pe care o are în combaterea malariei coaja unor arbori din speciile *Cinchona* şi *Remijia,* care cresc la mare altitudine în Anzi. După ce europenii au descoperit acest lucru, au început cultivarea lor sistematică mai ales în Indonezia şi India răsăriteană, ceea ce a dus la o îmbogăţire substanţială a plantei în principiile active (pînă la 12%).

Cele mai bogate în alcaloizi sînt cojile de *Cinchona succirubra*, *C. officinalis*, *C. ledgeriana* şi *C. calisaya*. Dar nu numai cojile conţin asemenea baze. Ele au mai fost găsite în frunze (0,62—1,31%), în lemnul unora (ex. *C. ledgeriana*, circa 0,43%) şi chiar în seminţe. Alcaloizii se găsesc aici sub forma sărurilor cu acizii chinic, chinovic etc.

**Chinicina (chinotoxina)**, are legat de ciclul chinolinic un nucleu piperidinic. Înrudirea ei genetică cu chinina este evidentă la simpla comparare a celor două formule



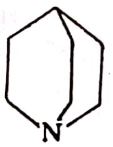

Chinicină




Chinină

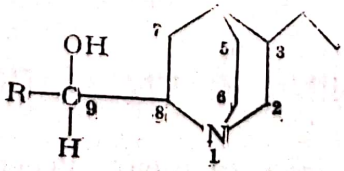
De altfel prin fierberea îndelungată a chininei, într-o soluţie diluată de acid acetic, ia naştere chinicina.

**Cinconina** are nucleul chinolinic substituit doar în poziţia 4, unde, ca şi ceilalţi alcaloizi ce se vor descrie în continuare, se leagă prin intermediul unui atom de carbon de ciclul chinuclidinic.




Chinuclidină

În alcaloizii din această grupă, numită şi grupa chininei, deoarece chinina are cea mai mare importanţă, există mai mulţi atomi de carbon asimetrici, aşa cum se vede din formula de mai jos (carbonii 3, 4, 8 şi 9)




ceea ce permite existenţa mai multor izomeri optici, ce se deosebesc prin aşezarea spaţială. Cinconina apare în cantitatea cea mai mare după chinină în cojile de *Cinchona* şi *Remijia*. Poate fi obţinută mai uşor şi în cantităţi mai mari din *Cinchona micrantha*. Cristalizează în prisme din etanol. Se dizolvă mult mai greu în etanol şi eter decît chinina. Sărurile neutre ale cinconinei însă sînt mai uşor solubile decît ale chininei. Pe această bază se poate face o separare a celor doi alcaloizi.

Scanned with OKEN Scanner

Aşa cum se vede din formulă (v. tabela 61) **cinconidina** este un izomer al cinconinei, restul chinolinic aflîndu-se sub planul determinat de nucleul chinuclidinic. Cantităţi mai mari apar în coaja de *Cinchona succirubra*. Ca şi cinconina se dizolvă foarte greu în apă.

Sînt cunoscuţi şi derivaţii hidrogenaţi — la restul vinil — corespunzători cinconinei şi cinconidinei : **hidrocinconina** şi **hidrocinconidina.**

**Cupreina** este o substanţă solidă, care cristalizează cu două molecule de apă. Prezenţa în moleculă a unui hidroxil fenolic determină solubilitatea cupreinei în alcalii, totuşi nu o împiedică să manifeste în soluţie etanolică caracter puternic bazic. Solubilitatea ei în alcalii permite separarea de celelalte baze care o însoţesc în plante.

**Chinina** este cel mai important alcaloid din grupă, nu numai din cauza cantităţilor mari în care se găseşte, ci şi a întrebuinţării pe scară largă în medicină ca antipiretic general.

Mai bogate în chinină sînt *Cinchona calisaya*, *C. lancifolia*, *C. pitayensis* şi *C. officinalis*.

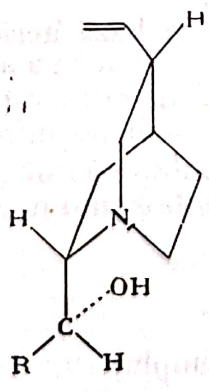
La cristalizare reţine apă — 1 . . . 9 mol. Are tendinţa de a lega complex şi alte molecule, spre exemplu hidrocarburi aromatice (benzen, toluen), fenoli, aldehide, cetone etc. Cu cupreina dă o combinaţie moleculară, **homochinina**. Gustul amar al chininei este bine cunoscut.

Structura chininei a fost obiectul a numeroase cercetări, care au dus în cele din urmă la sinteza ei totală (R. B. Woodward şi W. von Doering, 1944).

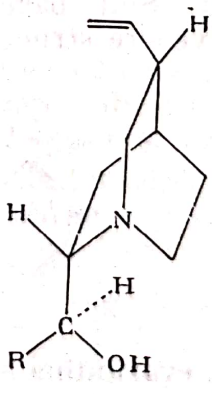
Pentru identificare se poate folosi şi proprietatea pe care o au soluţiile de chinină ca la adăugare de acizi oxigenaţi (acid sulfuric de exemplu), să prezinte o fluorescenţă albastră, ce dispare la tratarea cu hidracizi halogenaţi, hiposulfiţi etc.

Sărurile cu acid sulfuric, cromic etc., sînt foarte greu solubile, de unde una din posibilităţile de determinare cantitativă.

**Epichinina** se deosebeşte de chinină prin configuraţia atomului de carbon 9, aşa cum se vede din formulele date mai jos, în care R reprezintă restul chinolinic.



Chinină



Epichinină

În epichinină gruparea OH este mai apropiată de azot decît în chinină, de aceea numai epichinina este în măsură să dea chelaţi stabili cu cuprul (Z. Földi şi colab., 1957, 1958).

Se cunoaşte structura unui produs de hidrogenare al chininei —**hidrochinina** — în care doi atomi de hidrogen saturează legătura dublă a restului vinilic.

**Chinidina** (**conchinină**) are aceeaşi configuraţie ca şi cinconina, de care se deosebeşte prin prezenţa grupării metoxilice. O diferenţă de acelaşi fel există între chinină şi cinconidină.

*Cincona pitayensis*, *C. amygdalifolia* şi *C. calisaya* sînt cele mai bogate în chinidină.

**Heterochinina**, ca şi chinicina, provine din chinină în urma unor reacţii în care este implicat restul chinuclidinic.

## ALCALOIZI ACRIDINICI

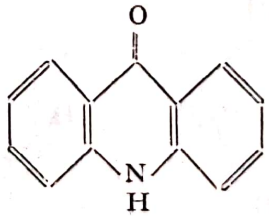
În *Rutaceae* s-au găsit alcaloizi cu structuri variate, între care şi derivaţi ai acridinei. Izolarea şi studiul acestor alcaloizi este de dată recentă.

Ei se găsesc în scoarţa şi coaja diferitelor specii aparţinînd familiei *Rutaceaelor* în cantităţi apreciabile. Ca exemplu se dau rezultatele cercetărilor făcute de G. K. Huches şi colab. (1949—1950) asupra lui *Evodia xanthoxyloides* :

| *Sursa* | *Numele alcaloidului* | *Cantitatea* % |
|---|---|---|
| Coaje | Evoxantină | 1,0 |
| | Melicopidină | 0,8 |
| Frunze | Evoxantină | 0,6 |
| | Melicopidină | 0,1 |
| | Xantevodină | 0,2 |
| | Evoxantidină | 0,03 |
| | etc. | |

Toţi aceşti alcaloizi sînt substanţe solide, de culoare galben deschisă. Nu sînt optic activi. Soluţiile lor în etanol sau cloroform prezintă o fluorescenţă accentuată. Sînt baze slabe.

Din punct de vedere structural au la bază acridona, un produs de oxidare al acridinei.




Acridonă

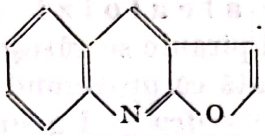
Unii dintre ei, **evoxantina** spre exemplu, sînt metilaţi la azot, alţii nu (**evoxantidina** etc.).

În molecula **acronicinei** de scheletul de bază (acridonic) se leagă un hexaciclu conţinînd oxigen. Structura ei încă nu a fost definitiv precizată.

Din *Haplophyllum dubium*, S. J. Iunusov şi G. P. Sidjakin (1955) au izolat **dubamina**, care este o acridină.

## ALCALOIZI FURO-CHINOLINICI

Aici nucleul chinolinic este condensat cu furanul, formînd scheletul furo-[2.3.b]-chinolinic.

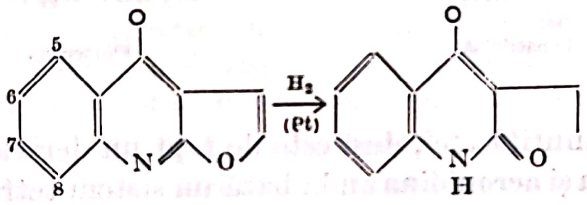



Furo-[2.3b]-chinolină

Alcaloizii cu acest schelet pot fi grupaţi în mai multe tipuri.

**Tipul dictamninei.** Alcaloizii de acest tip sînt derivaţi ai furo-[2.3-b]-chinolinei, răspîndiţi în *Rutaceae.*

Cel mai simplu reprezentant este **dictamnina,** a cărui structură este confirmată între altele de comportarea la reducere, cînd trece în 4-metoxi-3-etil-carbostiril (T. Ohta şi Yo Mori, 1955)



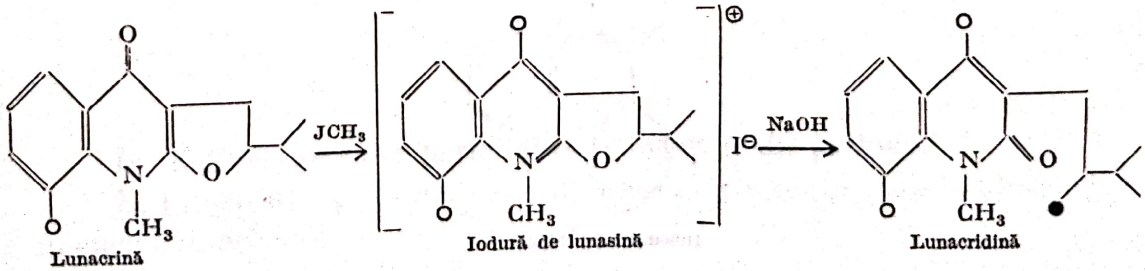

Dictamnină — 4-Metoxi-3-etil-carbostiril

Alţi alcaloizi de acest tip sînt derivaţi substituiţi în poziţiile 5, 6, 7 sau 8, cu grupări metoxi sau metilendioxi.

Pentru **evoxină, evolatină** şi **evoxoidină,** izolate din diferite specii de *Evodia,* este caracteristic faptul că în poziţia 7 au un rest izopentiloxi.

**Tipul lunacrinei şi lunacridinei.** Caracteristic pentru aceşti alcaloizi este prezenţa unui rest izopropilic legat de ciclul hidrofuranic. Ei se întîlnesc în unele specii de *Lunasia* şi *Balfourodendron.*

**Lunacrina** prin intermediul iodurii de lunasină trece, cu desfacerea ciclului hidrofuranic, în **lunacridină,** aşa cum se vede din schema de reacţie dată mai jos



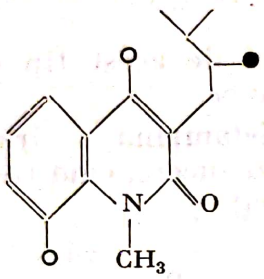

Lunacrină — Iodură de lunasină — Lunacridină

O asemenea transformare poate avea loc şi în celula vegetală.

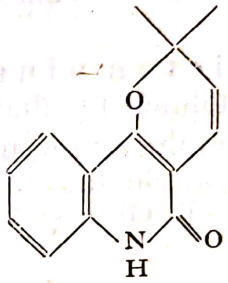
Înrudiţi cu lunacrina sînt **balfurodina, hidroxi-lunacrina.**

**Lunasina** şi **sarea de O-metil-balfurodiniu** sînt săruri de chinoloniu.

**Alte tipuri de alcaloizi furo-chinolinici.** Condensat cu α-chinolonă, ciclul piranic se găseşte şi în molecula **flindersinei.** Flindersina poate fi considerată ca provenind dintr-o substanţă de tipul lunacridinei, aşa cum se poate vedea şi din simpla comparare a celor două formule



Lunacridină



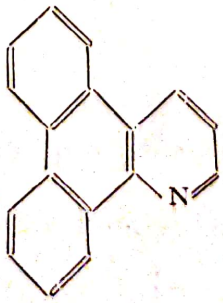
Flindersină

de aceea a fost amintită aici, deşi este de fapt un derivat piranochinolinic.

**Medicosmina** şi **acronidina** au la bază un sistem tetraciclic, piranofurochinolinic, aşa cum se vede din tabela 61. Formulele lor nu sînt încă definitiv stabilite.

## ALTE TIPURI DE ALCALOIZI CU NUCLEU CHINOLINIC

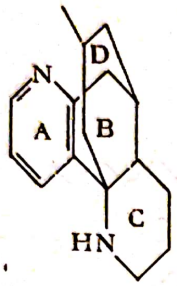
**Tipul talminei.** Un alcaloid care are la bază dibenzo-[f. h]-chinolina, sub forma hexahidroderivatului este **talmina.** A fost izolată din *Thalictrum minus.*



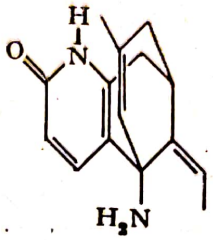
Dibenzo[f, h]-chinolină

**Tipul licodinei.** Unii dintre alcaloizii izolaţi din diferite specii de *Lycopodium* mau la bază un sistem ciclic aparte.

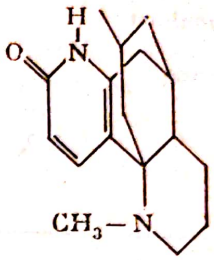
**Licodina** este o bază biacidă şi conţine o grupare NH liberă.




Licodină




Selagină

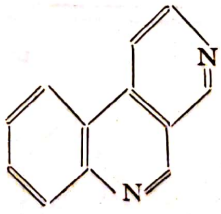



β-Obscurină

**α- şi β-Obscurina** sînt derivaţi N-metilaţi. β-Obscurina poate trece în α-obscurină, prin reducere cu litiu în amoniac lichid (W. A. Ayer şi G. G. Iverach, 1960), din care apoi se poate ajunge la licodină, dovedindu-se astfel corelaţia dintre cele trei substanţe.

**Selagina** conţine un ciclu mai puţin în moleculă, înrudirea ei cu ceilalţi alcaloizi de tipul licodinei se observă mai ales cînd se face comparaţia cu β-obscurina.

**Tipul perlolidinei.** Alcaloizii de tipul perlolidinei sînt derivaţi ai diaza-fenantrenului, ciclu care pînă acum nu a fost menţionat în produşii naturali (J. A. D. Jeffreys şi colab., 1963)



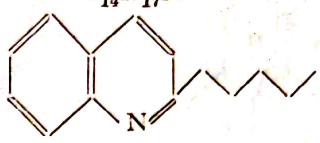
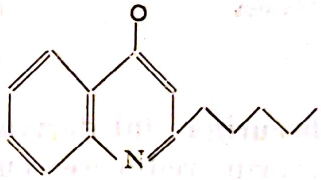
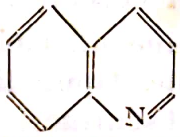
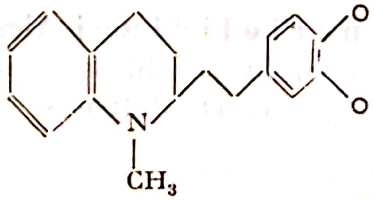
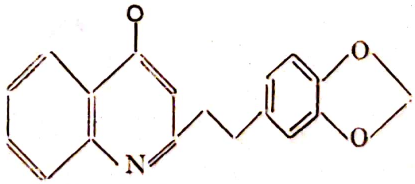
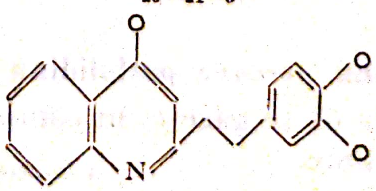

Diaza-fenantren

În *Lolium perenne* **perlolidina** e însoţită de **perlolină.**

În tabela 61 se găsesc, în completare, date referitoare la alcaloizii cu nucleu chinolinic.

*Tabela*

**Alcaloizi cu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Alcaloizi conținînd doar heterociclul chinolinei*<br>*Derivați ai chinolinei* | |
| 2-n-Amil-chinolină | $C_{14}H_{17}N$  |
| 2-n-Amil-4-metoxi-chinolină | $C_{15}H_{19}ON$  |
| Chinolină | $C_9H_7N$  |
| Cuspareină | $C_{20}H_{25}O_2N$  |
| Cusparină | $C_{19}H_{17}O_3N$  |
| Galipină | $C_{20}H_{21}O_3N$  |

61

**nucleu chinolinic**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| | | |
| $p.f._{10}$ 130—145 °C | *Galipea cusparia* | E. Späth şi J. Pickl (1929, 1930) |
| $p.f._{14}$ 190—200 °C | *Galipea cusparia* | E. Späth şi J. Pickl (1929, 1930) |
| $p.f._{10}$ 100—102° C | *Galipea cusparia, Citrus bigaradia, Camellia thea* | E. Späth şi J. Pickl (1929); R. Yamamoto şi K. Ito (1937); M. G. Igolen (1939); |
| p.t. 56° C $[\alpha]_D$ —20,4° (etanol) | *Galipea cusparia* | J. Tröger şi H. Runne (1910) |
| p.t. 92° C | *Galipea cusparia* | Körner şi C. Böhringer (1883); J. Tröger şi colab. (1909—1914); E. Späth şi E. Eberstaller (1924) |
| p.t. 113° C | *Galipea cusparia* | Körner şi C. Böhringer (1883); J. Tröger şi colab. (1903—1920); E. Späth şi O. Brunner (1920) |

Scanned with OKEN Scanner

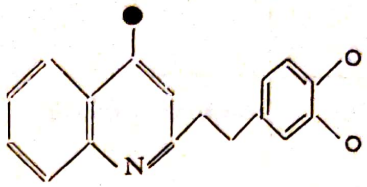
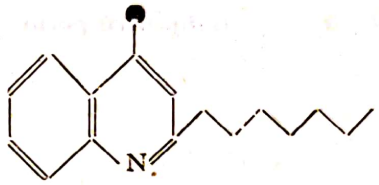
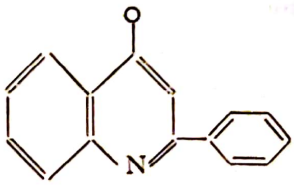
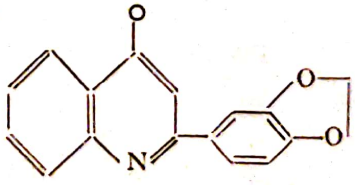
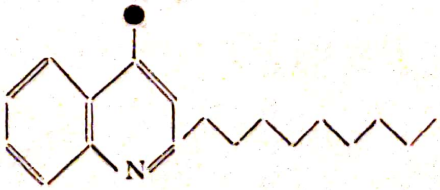
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Galipolină | $C_{19}H_{19}O_3N$  |
| 2-Heptil-4-hidroxi-chinolină | $C_{16}H_{21}ON$  |
| 2-Metil-chinolină (chinaldină) | $C_{10}H_9N$ |
| 4-Metoxi-2-fenil-chinolină | $C_{16}H_{13}ON$  |
| 4-Metoxi-2-[3′4′-metilen-dioxifenil]-chinolină | $C_{17}H_{13}O_3N$  |
| 2-(Nonen-1)-4-hidroxi-chinolină | $C_{18}H_{23}ON$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 193° C | *Galipea cusparia* | E. Späth şi G. Papaioanou (1929) |
| p.t. 146—147° C | culturile de *Pseudomonas aeruginosa* | E. E. Hays şi colab. (1945); J. C. Wells (1952) |
| p.f.$_{10}$ 118° C<br>$d_4^{20}$ 1,0585<br>$n_D^{20}$ 1,6126 | *Galipea cusparia* | E. Späth şi J. Pickl (1929); A. Meisels şi F. Sondheimer (1957) |
| p.t. 66—67 °C | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1957) |
| p.t. 116—117 °C | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 151—153 °C | culturile de *Pseudomonas aeruginosa* | E. E. Hays şi colab. (1945); J. C. Wells (1952) |

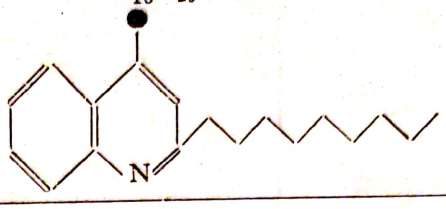
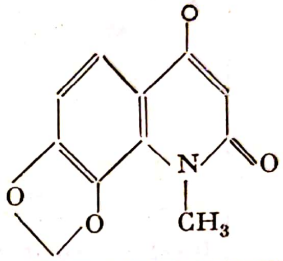
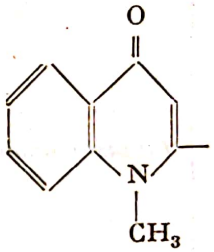
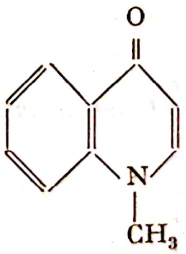
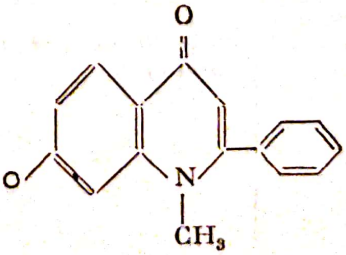
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 2-Nonil-4-hidroxi-chinolină | $C_{18}H_{25}ON$  |
| *Derivați ai chinolonelor*<br>asimiroină | $C_{12}H_{11}O_4N$  |
| 1,2-Dimetil-4-chinolonă | $C_{11}H_{11}ON$  |
| Echinopsină | $C_{10}H_9ON$  |
| Eduleină | $C_{17}H_{15}O_2N$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 138—139° C | culturile de *Pseudomonas aeruginosa* | E. E. Hays şi colab. (1945); J. C. Wells (1952) |
| p.t. 203° C | *Casimiroa edulis* | W. Bickern (1903); Fr. B. Power (1911); A. Meisels şi F. Sondheimer (1957) |
| p.t. 178—179° C | *Platydesma campanulata* | F. Werny şi P. J. Scheuer (1963) |
| p.t. 152° C | *Echinops ritro, elongatus, albidus, viocosus* şi alte specii de *Echinops* | E. Späth şi A. Kolbe (1923); M. Greshoff (1900); G. Klein şi F. Schusta (1930) |
| p.t. 200—201°C | *Casimiroa edulis, Lunasia amara, quercifolia* | J. Iriarte şi colab. (1956); R. Johnstone şi colab. (1956, 1958) |

Scanned with OKEN Scanner

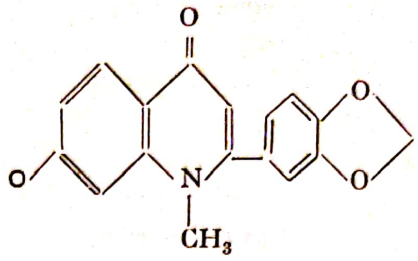
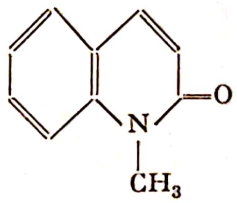
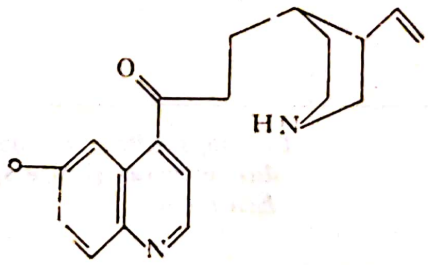
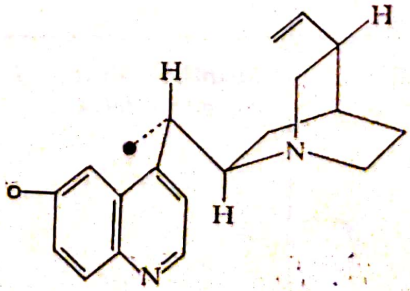
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lunamarină | $C_{18}H_{15}O_4N$  |
| N-Metil-α-chinolonă (1-Metilcarbostiril) | $C_{10}H_9ON$  |
| *Alcaloizi conținînd și un al doilea heterociclu* | |
| Chinicină (Chinotoxină) | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |
| Chinidină (Conchinină, β-chinină) | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 245—247° C | *Lunasia amara* | F. A. Steldt și K. K. Chen (1943); S. Goodwin și colab. (1959) |
| p.t. 74° C | *Galipea cusparia* | E. Späth și J. Pickl (1929) |
| $[\alpha]_D$ + 38,40° (cloroform)<br>p.t. 180° C (clorhidrat) | *Cinchona calisaya, pitayensis* și alte specii de *Cinchona* | D. Howard (1871, 1872). W. Dirscherl și H. Thron (1935) |
| p.t. 173,5° C<br>$[\alpha]_D$ +334,2° (acid sulfuric n/10)<br>+255 °C (etanol) | *Cinchona pitayensis, amygdalifolia, calisaya* și alte specii de *Cinchona, Remijia pedunculata* | H. van Heijningen (1849); O. Hesse (1871); V. Prelog și O. Häfeiger (1950); H. Kaiser și H. Geyer (1955) |

Scanned with OKEN Scanner

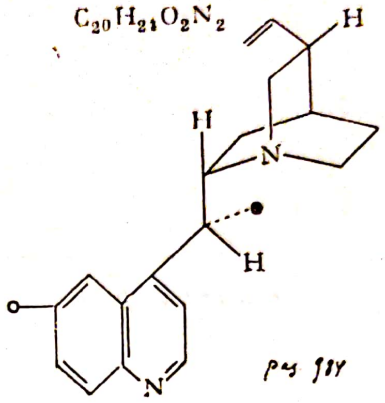
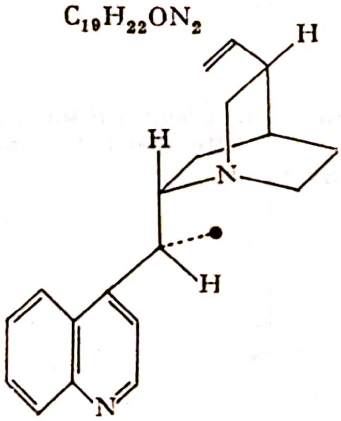
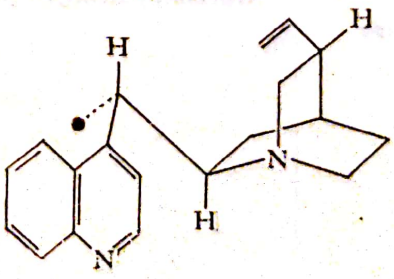
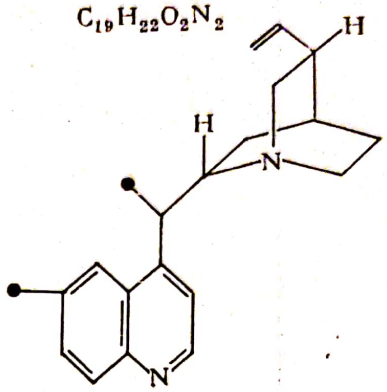
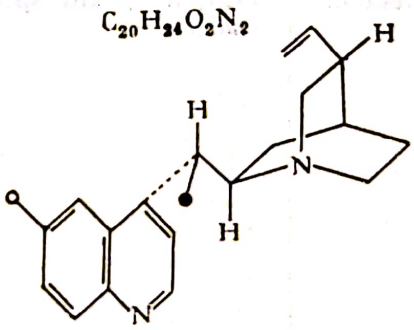
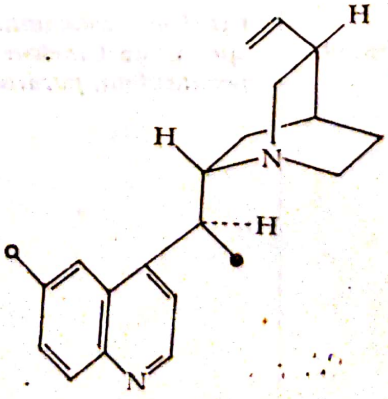
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Chinină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |
| Cinconidină (α-chinidină) | $C_{19}H_{22}ON_2$  |
| Cinconină | $C_{19}H_{22}ON_2$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 176 °C (anh.)<br>$[\alpha]_D$ −158° (etanol) | diferite specii de *Cinchona*, *Remijia pedunculata* | P. J. Pelletier şi J. Caventou (1820); O. Hesse (1871); V. Prelog şi E. Zalán (1944); T. Földi şi colab. (1957) |
| p.t. 207 °C<br>$[\alpha]_D$ −178° (etanol) | *Cinchona succirubra, officinalis, lactifolia* şi alte specii de *Cinchona* | Winckler (1848); V. Prelog şi O. Häfeiger (1950) |
| p.t. 264 °C<br>$[\alpha]_D$ +223° (etanol) | *Cinchona condaminea*, şi alte specii de *Cinchona*, *Remijia pedunculata, purdieana* | J. P. Pelletier şi J. Caventou (1820); O. Hesse (1881); V. Prelog şi E. Zalán (1944); T. Földi şi colab. (1957) |



Scanned with OKEN Scanner

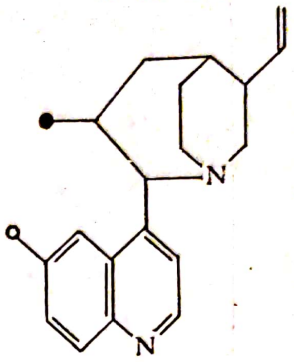
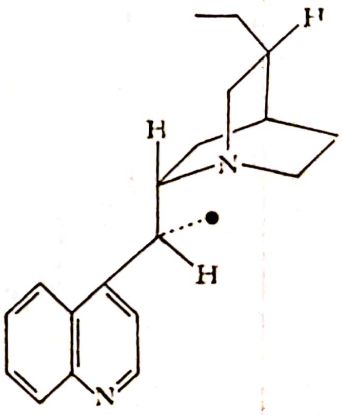
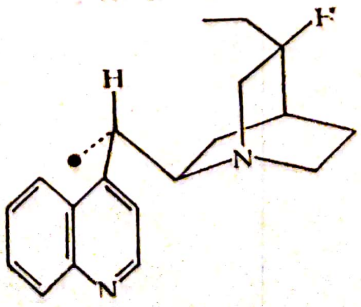
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Cupreină | $C_{19}H_{22}O_2N_2$  |
| Epichinidină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |
| Epichinină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 201—202°C (anh.)<br>$[\alpha]_D$ —174° (etanol) | *Remijia pedunculata* | B. H. Paul şi A. J. Cownley (1881) |
| p.t. 113°C<br>$[\alpha]_D$ +102° | diferite specii de *Cinchona* | W. Dirscherl şi H. Thron (1935); Z. Földi şi colab. (1957) |
| ulei<br>$[\alpha]_D$ +43° (etanol)<br>p.t. 196°C (diclorhidrat) | diferite specii de *Cinchona* | W. Dirscherl şi H. Thron (1935); Z. Földi şi colab. (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Heterochinină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |
| Hidrocinconidină (Cincamidină) | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| Hidrocinconină (Cincotină, Pseudocinconină, Cinconifină) | $C_{19}H_{24}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 167°C | diferite specii de *Cinchona* | P. Rabe (1941) |
| p.t. 232°C<br>$[\alpha]_D$ −96° (etanol) | diferite specii de *Cinchona* | O. Hesse (1884); C. Forst şi C. Böhringer (1881 ,1882) |
| p.t. 268°C<br>$[\alpha]_D$ +204° (etanol) | diferite specii de *Cinchona*, *Remijia pedunculata*, *purdieana* | E. Caventou şi E. Willm (1869); O. Hesse (1883); E. Ochiai şi M. Ishikawa (1957, 1958) |

Scanned with OKEN Scanner

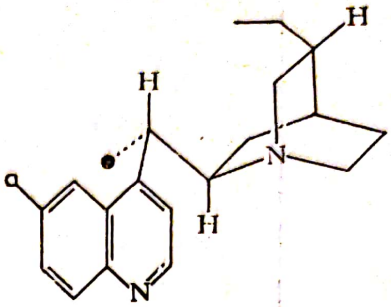
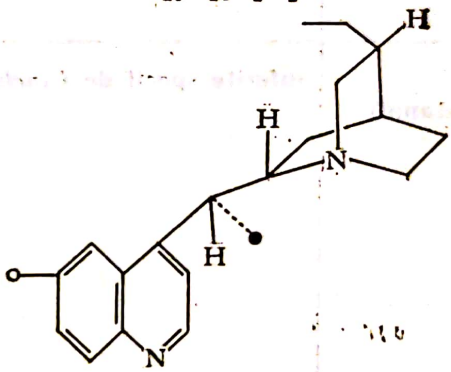
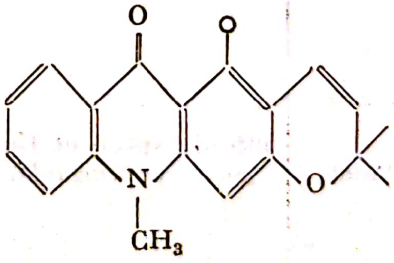
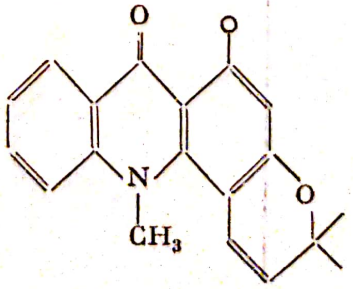
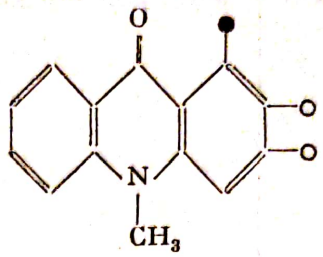
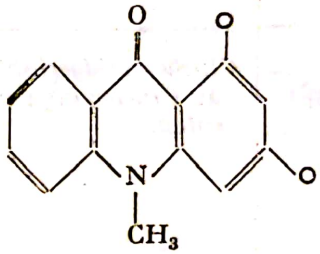
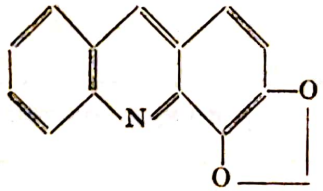
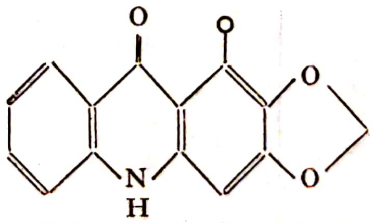
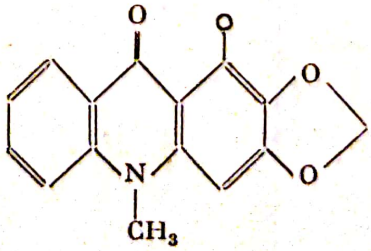
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hidrochinidină (Hidroconchinină) | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |
| Hidrochinină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |
| Homochinină | $C_{39}H_{46}O_4N_4$ |
| *Alcaloizi acridinici* | |
| Acronicină | $C_{20}H_{19}O_2N$  sau  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 169°C<br>$[\alpha]_D$+ 237° (etanol) | diferite specii de *Cinchona*, *Remijia pedunculata* | C. Forst şi C. Böhringer (1881, 1882); O. Hesse (1883); A. Buzas şi colab. (1959) |
| p.t. 172°C (anh.)<br>$[\alpha]_D$−142° (etanol) | *Cinchona ledgeriana* şi alte specii de *Cinchona*, *Remijia pedunculata* | O. Hesse (1882, 1883); E. Ochiai şi M. Ishikawa (1959) |
| p.t. 177°C (anh.) | *Remijia pedunculata* | B. H. Paul şi A. Y. Cownley (1881); O. Hesse (1885) |
| p.t. 175—176°C | *Acronychia baueri* | R. D. Brown şi colab. (1949); F. N. Lahey şi W. C. Thomas (1949) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Arborinină | $C_{16}H_{15}NO_4$  |
| 1,3-Dimetoxi-10-metil-acridonă | $C_{16}H_{15}O_3N$  |
| Dubamină | $C_{14}H_9O_2N$  |
| Evoxantidină | $C_{15}H_{11}O_4N$  |
| Evoxantină | $C_{16}H_{13}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 175—176°C | *Glycosmis arborea* | D. Chakravarti şi colab. (1953); S. C. Pakrashi şi colab. (1961) |
| p.t. 163—164°C | *Acronychia baueri* | J. A. Lamberton şi J. R. Price (1953) |
| p.t. 96—97°C | *Haplophyllum dubium* | S. J. Iunusov şi G. P. Sidjakin (1955) |
| p.t. 312—313°C | *Evodia xanthoxyloides* | G. K. Hughes şi colab. (1950) |
| p.t. 217—218°C | *Evodia xanthoxyloides, alata, Teclea grandifolia* | G. Hughes şi K. Heill (1949); G. Hughes şi colab. (1952); R. J. Gell şi colab. (1955) |

Scanned with OKEN Scanner

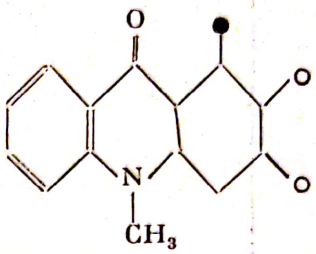
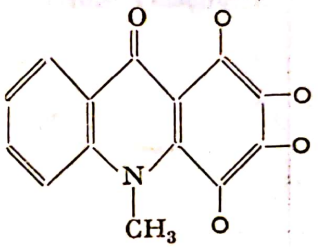
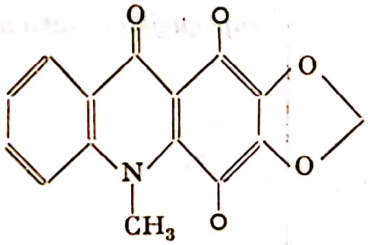
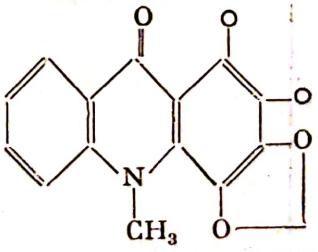
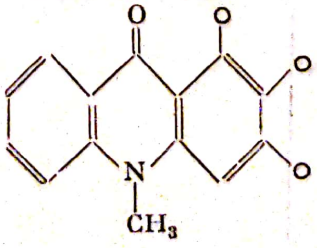
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 1-Hidroxi-2,3-di-metoxi-10-metil-acridonă | $C_{16}H_{15}O_4N$  |
| Melicopicină | $C_{18}H_{19}O_5N$  |
| Melicopidină | $C_{17}H_{15}O_5N$  |
| Melicopină | $C_{17}H_{15}O_5N$  |
| 1,2,3-Trimetoxi-10-metil-acridonă | $C_{17}H_{17}O_4N$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 176—177°C | *Evodia xanthoxyloides, alata* | G. K. Hughes și colab. (1952); R. J. Gell și colab. (1955) |
| p.t. 133—134°C | *Melicope fareana, Acronychia baueri* | J. R. Price (1949); J. A. Lamberton și J. R. Price (1953) |
| p.t. 121—122°C | *Evodia alata, xanthoxyloides* | R. J. Gell și colab. (1955) |
| p.t. 178,5—179,5°C | *Melicope fareana, Acronychia baueri, acidulata* | J. R. Price (1949); J. A. Lamberton și J. R. Price (1953) |
| p.t. 169—170°C | *Evodia alata* | R. J. Gell și colab. (1955) |

Scanned with OKEN Scanner

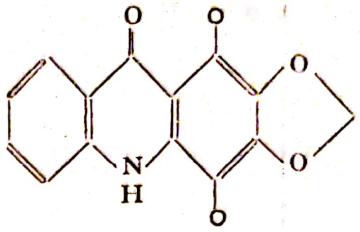
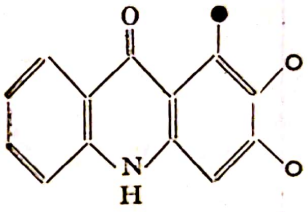
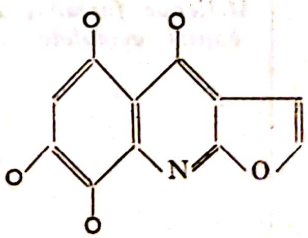
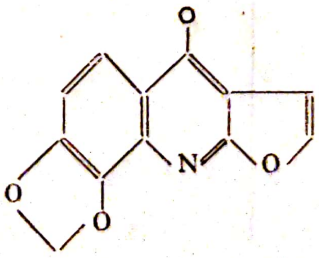
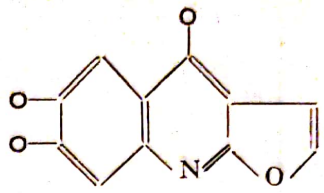
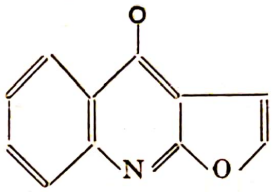
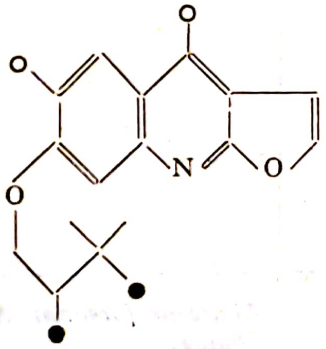
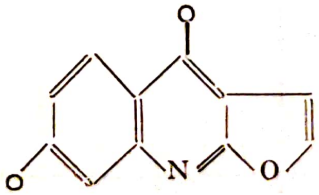
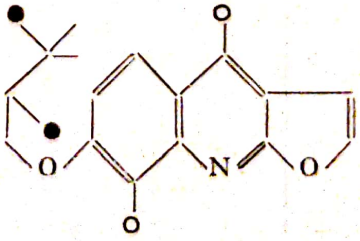
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Xantevodină | $C_{16}H_{13}O_5N$  |
| Xantoxolină | $C_{15}H_{13}O_4N$  |
| *Alcaloizi furo-chinolinici* | |
| *Tipul dictamninei* | |
| Acronicidină | $C_{15}H_{15}O_5N$  |
| Cocusagină | $C_{13}H_9O_4N$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 213—214°C | *Evodia xanthoxyloides* | G. K. Hughes și K. G. Neill (1949); G. K. Hughes și colab. (1952) |
| p.t. 256—257°C și 265—267°C | *Evodia xanthoxyloides* | G. K. Hughes și colab. (1952) |
| p.t. 136,5—137,5°C | *Melicope fareana, Acronychia baueri* | J. R. Price (1949); F. N. Lahey și colab. (1950) |
| p.t. 201°C | *Orixa japonica, Lunasia amara* | M. Terasaka (1931, 1933); A. Meisels și F. Sondheimer (1957); S. Goodwin și colab. (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

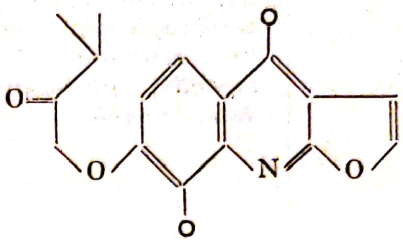
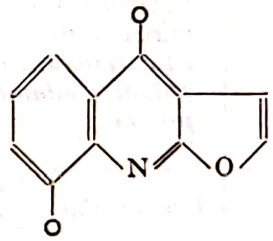
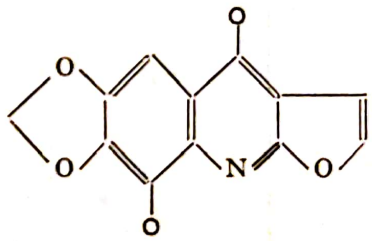
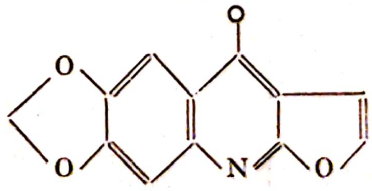
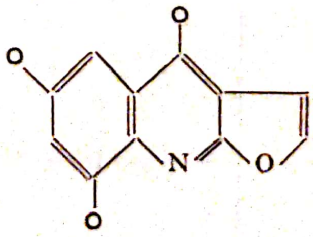
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Cocusaginină | $C_{14}H_{13}O_4N$  |
| Dictamnină | $C_{12}H_9O_2N$  |
| Evolatină | $C_{18}H_{21}O_6N$  |
| Evolitrină | $C_{13}H_{11}O_3N$  |
| Evoxină | $C_{18}H_{21}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 171°C | *Orixa japonica, Acronychia baueri, Evodia alata, littoralis, xanthoxyloides, Flindersia collina, maculosa, Glicosmis pentaphylla, Phebalium nudum, Ruta graveolens* | M. Terasaka (1933); G. K. Hughes şi K. Neill (1949); F. A. L. Anet şi colab. (1952); J. A. Lamberton şi I. R. Price (1953); R. F. C. Brown şi colab. (1954); L. H. Briggs şi R. C. Cambie (1958) |
| p.t. 132—133°C | *Dictamnus albus, Skimmia japonica, Aegle marmelos, Boenninghausenia albiflora, Casimiroa edulis, Evodia littorales, Flindersia dissosperma, Zanthoxylum ailanthoides planispinum* | R. Thoms (1923); Y. Asahina şi colab. (1930); J. Iriarte şi colab. (1956); S. V. Binns şi colab. (1957); A. Chatterjee şi S. K. Roy (1959) |
| p.t. 201—202°C | *Evodia alata* | R. J. Gell şi colab. (1955) |
| p.t. 114—115°C | *Evadia littorales, Cusparia macrocarpa, Phebalium nudum* | R. G. Cooke şi H. P. Hayes (1954); L. H. Briggs şi R. C. Cambie (1958); H. Rapoport şi H. Tjan Gwan Hiem (1960) |
| p.t. 154—155°C | *Evodia xanthoxyloides* | G. K. Hughes şi colab. (1952); F. W. Eastwood şi colab. (1954) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Evoxoidină | $C_{18}H_{19}O_5N$  |
| γ-Fagarină (Egelenină, Haplofină) | $C_{13}H_{11}O_3N$  |
| Flindersiamină | $C_{14}H_{11}O_5N$  |
| Maculină | $C_{13}H_9O_4N$  |
| Maculosidină | $C_{14}H_{13}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 136 °C | *Evodia xanthoxyloides* | G. K. Hughes și colab. (1952) |
| p.t. 139—140 °C | *Fagara Coco, Aegle marmelos, Haplophyllum pedicellatum, Casimiroa edulis, Phebalium nudum* | S. Stuckert (1933); A. Mookerjee (1943); S. Iunusov și G. P. Sidjakin (1952, 1955); L. H. Briggs și R. C. Camire (1958) |
| p.t. 206—207 °C | *Flindersia collina, bourjotiana, dissosperma, maculosa, Teclea sudanica* | F. A. L. Anet și colab. (1952); J. R. Cannon și colab. (1952); R. F. C. Brown și colab. (1954); S. V. Binns și colab. (1957); R. R. Paris (1959) |
| p.t. 196—197 °C | *Flindersia maculosa, dissosperma* | R. F. C. Brown și colab. (1954) |
| p.t. 184 °C | *Flindersia maculosa* | R. F. C. Brown și colab. (1954) |



Scanned with OKEN Scanner

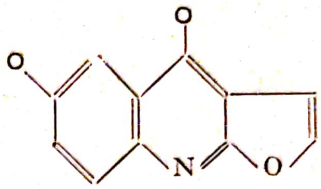
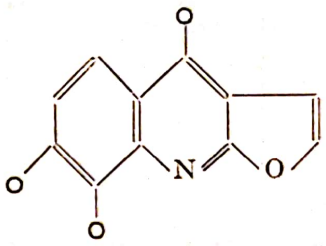
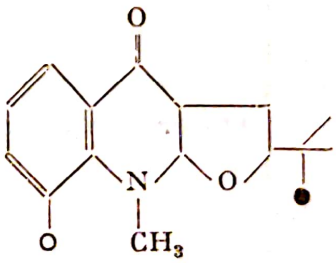
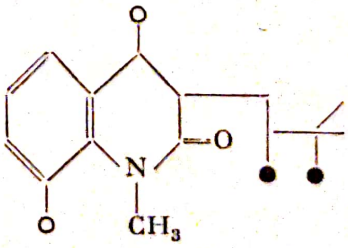
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 6-Metoxi-dictamnină | $C_{13}H_{11}O_3N$  |
| Schimianină (β-Fagarină) | $C_{14}H_{13}O_4N$  |
| *Tipul lunacrinei și lunacridinei* | |
| Balfurodină | $C_{16}H_{19}O_4N$  |
| Balfurolonă | $C_{17}H_{23}O_5N$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 134—135 °C | *Platydesma campanulata* | F. Werny şi P. J. Scheuer (1963) |
| p.t. 176 °C | *Skimmia japonica, Acronychia baueri, Aegle marmelos, Casimiroa edulis, Chloroxylon swietenia, Choisya ternata, Fagara angolensis* şi alte specii de *Fagara* | J. Honda (1904); A. Asahina şi M. Inubuse (1930); T. Obata (1939); J. R. Price (1949); S. Junusov şi G. P. Sidjakin (1952, 1955); T. Ohta (1953) |
| | *Flindersia dissosperma* şi alte specii de *Flindersia, Glycosmis pentaphylla, Haplophyllum bucharicum* şi alte specii de *Haplophyllum, Lunasia amara, Melicope fareana, Orixa japonica, Zanthoxylum ailanthoides, Phebalium nudum* | W. I. Frolova şi colab. (1958); M. Tomita şi H. Ishii (1958, 1959) |
| p.t. 188—189 °C $[\alpha]_D$ +49° (etanol) | *Balfourodendron riedelianum* | H. Rapoport şi K. G. Holden (1959) |
| p.t. 99—100 °C $[\alpha]_D$ −36° (etanol) | *Balfourodendron riedelianu n* | H. Rapoport şi K. G. Holden (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

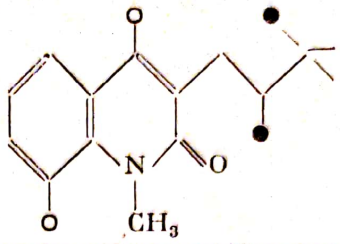
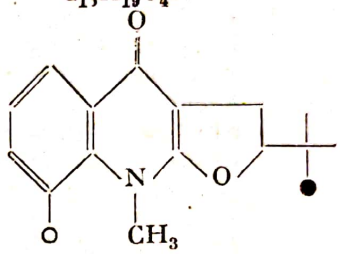
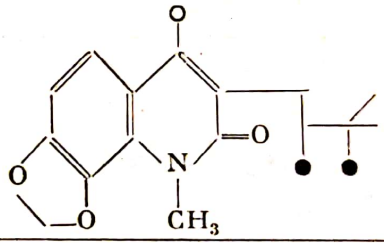
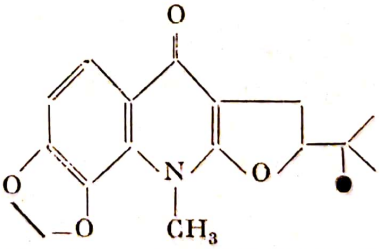
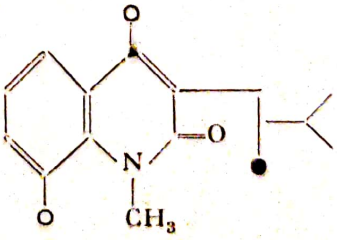
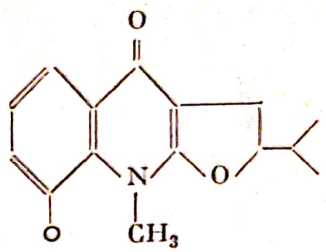
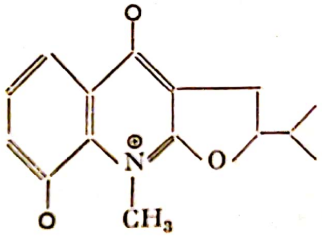
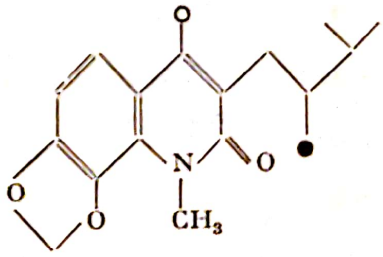
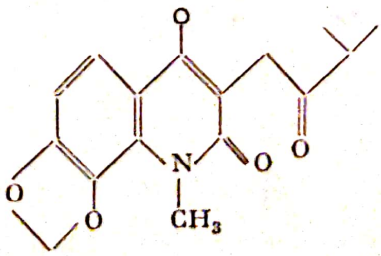
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hidroxi-lunacridină | $C_{17}H_{23}O_5N$  |
| Hidroxi-lunacrină | $C_{13}H_{19}O_4N$  |
| Hidroxi-lunidină | $C_{17}H_{21}O_6N$  |
| Hidroxi-lunină | $C_{16}H_{17}O_5N$  |
| Lunacridină | $C_{17}H_{23}O_4N$  |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 100—102 °C $[\alpha]_D$ +31,5° (etanol) | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 201—203 °C $[\alpha]_D$ —15°(etanol) (perclorat) | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 124—125 °C $[\alpha]_D$ +28° (etanol) | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 228—230 °C $[\alpha]_D$ —6° (etanol) | *Lunasia amara* | S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 85—86 °C $[\alpha]_D$—30° (etanol) | *Lunasia costulata, amara, quercifolia* | Boorsma (1904); F. A. Steldt şi K. K. Chen (1943); J. R. Price (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

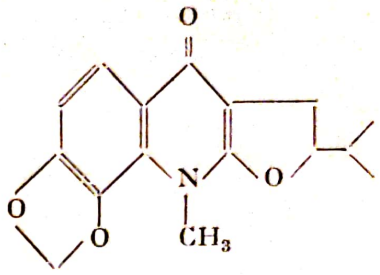
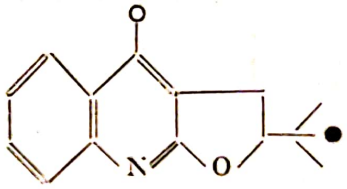
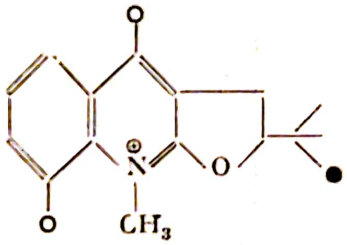
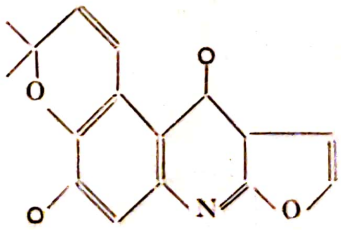
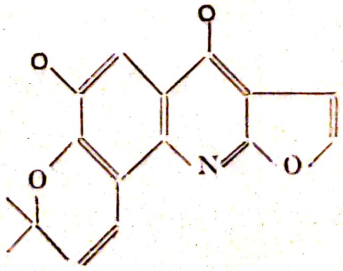
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lunacrină | $C_{16}H_{19}O_3N$  |
| Lunasină | $C_{17}H_{22}O_3N^{\oplus}$  |
| Lunidină | $C_{17}H_{21}O_5N$  |
| Lunidonină | $C_{17}H_{19}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 115—116 °C<br>$[\alpha]_D$ −51°<br>(etanol) | *Lunasia costulata, amara, quercifolia* | Boorsma (1904); E. H. Wirth (1931); F. A. Steldt şi K. K. Chen (1943); S. Goodwin şi E. C. Horning (1959) |
| p.t. 195—196 °C<br>(perclorat)<br>$[\alpha]_D$ −29°<br>(metanol)<br>(perclorat) | *Lunasia costulata, quercifolia* | Boorsma (1900); J. R. Price (1959) |
| p.t. 65—66,5 °C<br>$[\alpha]_D$ +28°<br>(etanol) | *Lunasia amara* | A. Rüegger şi D. Stauffacher (1963) |
| p.t. 118—119 °C | *Lunasia amara* | A. Rüegger şi D. Stauffacher (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lunină | $C_{16}H_{17}O_4N$  |
| Platidesmină | $C_{15}H_{17}O_3N$  |
| Sare de O-metil-balfurodiniu | $C_{17}H_{22}O_4N^{\oplus}$  |
| *Alte tipuri de alcaloizi furochinolinici* | |
| Acronidină | $C_{18}H_{17}O_4N$  sau  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 222—223 °C<br>$[\alpha]_D$ −38°<br>(cloroform) | *Lunasia costulata, amara, quercifolia* | Boorsma (1904); S. Goodwin și colab. (1959); R. Iohnstone și colab. (1958) |
| p.t. 137—138 °C | *Platydesma campanulata* | F. Werny și P. J. Scheuer (1963) |
| p.t. 124—125 °C<br>(perclorat)<br>$[\alpha]_D$+9°<br>(etanol)<br>(perclorat) | *Balfourodendron riedelianum* | M. Rapoport și K. G. Holden (1959) |
| p.t. 151—153 °C | *Acronychia baueri* | J. A. Lamberton și J. R. Price (1953) |

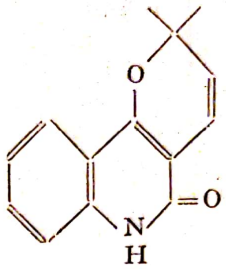
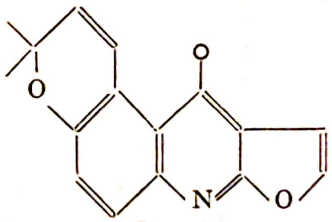
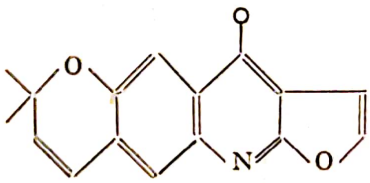
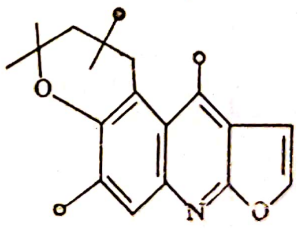
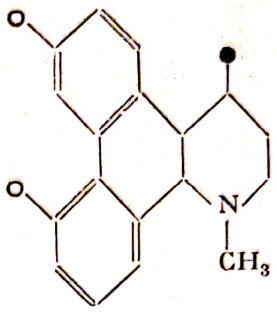
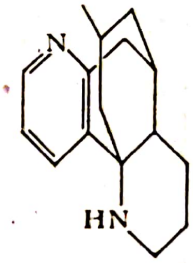
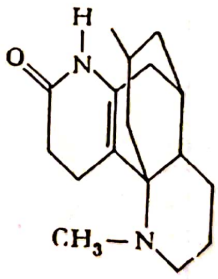
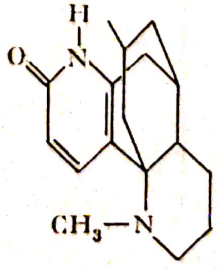
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Flindersină | $C_{14}H_{13}O_2N$  |
| Medicosmină | $C_{17}H_{15}O_3N$  sau  |
| Șoazină | $C_{18}H_{19}O_5N$  |
| *Alte tipuri de alcaloizi cu nucleu chinolinic* | |
| *Tipul talminei* | |

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 185—186 °C | *Flindersia australis* | Mathes și Schreiber (1914); R.F.C. Brown și colab. (1954) |
| p.t. 139 °C | *Medicosma cunninghamii* | J. A. Lamberton și J. R. Price (1953) |
| p.t. 188—189 °C | *Choisya ternata* | V. I. Frolova și colab. (1958); V. I. Frolova și A. D. Kuzovkov (1963) |
| | | |

Scanned with OKEN Scanner

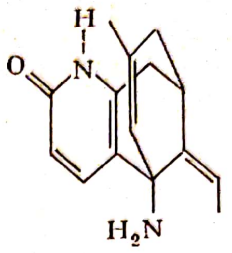
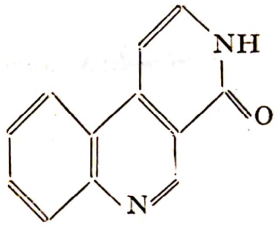
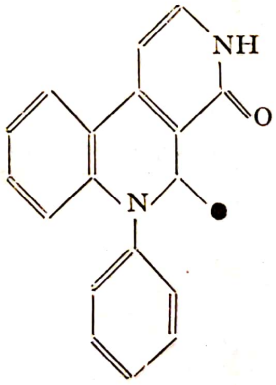
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Talmină | $C_{20}H_{33}O_3N$  |
| *Tipul licodinei* | |
| Licodină | $C_{16}H_{22}N_2$  |
| α-Obscurină | $C_{17}H_{26}ON_2$  |
| β-Obscurină | $C_{17}H_{24}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 61 (continuare)*

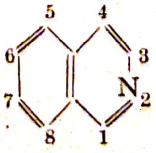
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 252—253 °C<br>$[\alpha]_D$ —64 °<br>(cloroform) | *Thalictrum minus* | S. Iu. Iunusov și N. N. Progessov (1950); S. Iu. Iunusov și S. F. Ismailov (1960) |
| p.t. 118 °C<br>$[\alpha]_D$ —10°<br>(etanol) | *Lycopodium annotinum* | F. A. Anet și C. R. Eves (1958) |
| p.t. 283—284 °C | *Lycopodium flabeliforme, annotinum, obscurum* | R. Manske și L. Marion (1942, 1944); W. A. Ayer și G. G. Iverach (1960) |
| p.t. 322—323 °C | *Lycopodium flabeliforme, obscurum, annotinum* | R. Manske și L. Marion (1942, 1944); W. A. Ayer și G. G. Iverach (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Selaginã | $C_{15}H_{18}ON_2$  |
| *Tipul perlolidinei* | |
| Perlolidinã | $C_{12}H_8O_2N$  |
| Perlolinã | $C_{20}H_{17}O_3N_2$  |

## ALCALOÍZI CU NUCLEU IZOCHÍNOLINIC

Heterociclul care stă la baza acestei grupe de alcaloizi este izochinolina, care uneori apare sub forma hidrogenată parțial sau ca și componentă a unui schelet policiclic.



Izochinolină

*Tabela 61 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 224—226 °C<br>$[\alpha]_D$—99°<br>(metanol) | *Lycopodium selago* | Z. Valenta şi colab. (1960); B. H. Burnell şi D. T. Taylor (1960) |
| p.t. 325—326 °C | *Lolium perenne* | R. E. R. Grimmett şi D. F. Waters (1943); J.A.D. Jeffreys şi colab. (1963) |
| p.t. 182 °C | *Lolium perenne* | J. Melville şi R.E.R. Grimmett (1941, 1943); J.A.D. Jeffreys şi colab. (1963); J. A. D. Jeffreys (1964) |

Se cunosc numeroşi reprezentanţi ai clasei, care pot fi grupaţi în mai multe tipuri.

**Tipuri simple.** Aparţin acestui tip alcaloizii în molecula cărora izochinolina, parţial hidrogenată, leagă diverse grupări neciclice. Asemenea alcaloizi se întîlnesc în *Papaveraceae*, *Fumariaceae*, *Chenopodiaceae* şi *Cactaceae*. Cea mai mare parte a acestora se găsesc în diferite specii de *Anhalonium*.

Cantităţi mari apar în *Anhalonium lewinii*. După datele lui E. Kauder (1899), planta uscată conţine :

| | |
|---|---|
| anhalonidină | 6,3 % |
| anhalonină | 3,0 % |
| lofoforină | 0,5 % |

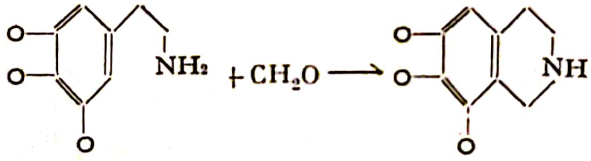
Au mai fost identificaţi în *A. fissuratum*, *A. williamsii*, *A. jourdanianum* etc.

Toţi sînt derivaţi ai tetrahidro-izochinolinei. Dacă se compară acest ciclu cu fenil-β-etil-amina, înrudirea lor genetică este evidentă (A. Pictet şi T. Spengler, 1911 ; E. Späth, 1921)

Fenil-β-etil-amină

Tetrahidro-izochinolină

Faptul este confirmat de posibilitatea de a obţine cu uşurinţă anhalinina prin condensarea mezcalinei cu formaldehida.




Mezcalină — Anhalinină]

De altfel mezcalina şi anhalinina coexistă în plante.

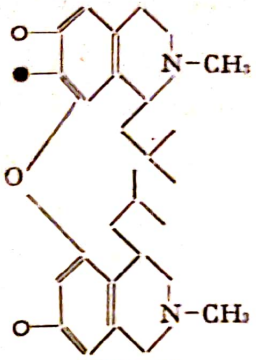
Alcaloizii izolaţi din *Anhalonium* în marea lor majoritate se dizolvă în solvenţii organici obişnuiţi şi sînt insolubili sau foarte puţin solubili în eter de petrol. Unii nu sînt metilaţi la azot, spre exemplu **anhalamina**, alţii cum este **anhalidina**, sînt metilaţi la azot.

Alcaloizi de acest tip au mai fost găsiţi şi în alte plante, astfel în *Salsola richteri* (+)-**salsolina** şi (—)-**salsolidina**, ca şi formele lor racemice, iar în *Corydalis palida*, **coripalina**.

Din *Cereus pecten aboriginum Engelm.* a fost izolată **pecteina** (G. Heyl, 1901), iar mai tîrziu din *Carnegia gigantea* acelaşi autor (G. Heyl, 1928) obţine **carnegina**. Cercetări ulterioare (E. Späth şi F. Kuffner, 1929) au arătat că cele două substanţe sînt identice şi s-a păstrat în continuare ultima denumire.

Tot aici ar putea fi menţionată **pilocereina**, izolată iniţial din *Pilocereus sargentianus*, care prezintă mai multe particularităţi structurale. În primul rînd în constituţia ei intră două nuclee izochinolinice, care se leagă printr-o punte de oxigen şi conţine două resturi izobutilice. Restul izobutilic nu a fost pus în evidenţă pînă la acea dată în clasa alcaloizilor

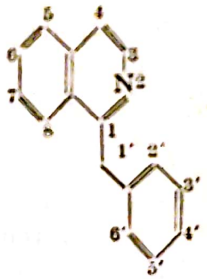
(C. Djerassi şi colab., 1957). Substanţa se obţine în stare cristalină din acetat de etil şi etanol.




Pilocereină

**Pilocerédina** este un diastereoizomer al pilocereinei.

**Tipul 1-benzil-izochinolinic.** În molecula acestor substanţe, în poziţia 1 a nucleului izochinolinic se leagă radicalul benzil. În marea majoritate a cazurilor se întîlneşte ciclul hidrogenat (1-benzil-tetrahidro-izochinolina).




1-Benzil-izochinolină

Alcaloizi de acest tip se găsesc în *Menispermaceae*, *Berberidaceae* şi *Papaveraceae*. Mulţi dintre ei au fost izolaţi din opiu.

Opiul este produsul ce se obţine prin uscarea la aer a sucului lăptos al fructelor necoapte de diferite specii de mac, în special de *Papaver somniferum*.

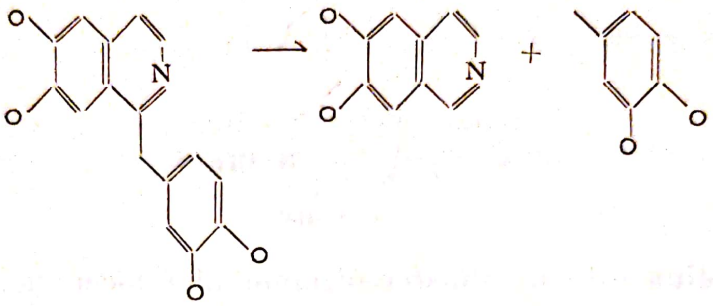
În practică este folosit mai ales opiul de Smirna, cel indian şi persian.

Opiul conţine numeroase substanţe ca săruri minerale, acizi (acizii acetic, lactic etc.), glucide, lipide, proteine, răşini, coloranţi etc., alături de o cantitate însemnată de alcaloizi (12—25 %). Dintre aceştia vor fi menţionaţi aici doar alcaloizii cu nucleu 1-benzil-izochinolinic, care apar în cantităţi relativ mici :

| | |
|---|---|
| papaverina | 0,5—1 %, |
| laudanina | 0,1 %, |
| codamina | 0,002 %, |
| laudanidina | 0,0015 %, |
| laudanosina | 0,0008 %. |

După cum se vede din datele de mai sus, dintre alcaloizii de acest tip **papaverina** apare în cantitatea cea mai mare în opiu. Cristalizează sub formă de prisme sau ace. Nu se dizolvă în apă şi este puţin solubilă în eter şi benzen.

Una din reacţiile de bază care a servit la stabilirea structurii, a fost topirea cu alcalii, cînd se ajunge la 6,7-dimetoxi-izochinolină şi metil-veratrol



Papaverină — 6,7-Dimetoxi-izochinolină — Metil-veratrol

**Papaverina** a fost obţinută şi sintetic. Una din metodele de preparare relativ noi este cea a lui H. Wahl (1950).

Acţionează direct asupra muşchilor netezi manifestînd o acţiune antispasmodică.

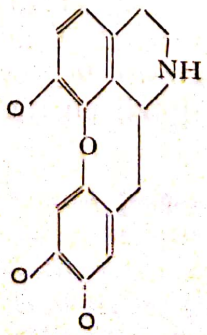
**Laudanosina** este N-metil-tetrahidropapaverina. Din benzen cristalizează sub formă de ace. Nu se dizolvă în apă, însă este solubilă în etanol şi cloroform. Structura i-a fost determinată de A. Pictet şi B. Athanasescu (1901).

**Xantalina** (**papaveraldina**) este un produs de oxidare al papaverinei.

Alcaloizi cu structură asemănătoare au fost găsiţi şi în alte plante. Astfel **coclaurina**, izomerul ei **izococlaurina**, **corpaverina** şi mai recent **reticulina** (K. W. Gopinath şi colab., 1959). Mulţi cercetători şi în special F. Faltis (1932) consideră că o serie de alcaloizi cu molecula mai mare (izocondrodendrina, oxiacantina, berbamina etc.) se formează din coclaurină.

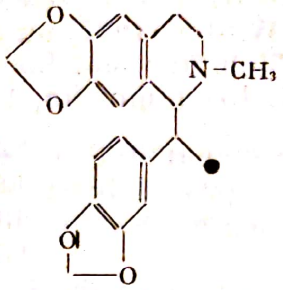
**Magnocurarina** din diferite specii de *Magnolia* şi **tacatonina** din *Thalictrum thunbergii* sînt baze cuaternare.

**Cularimina** şi derivatul său N-metilat, **cularina**, au fost găsite în *Dicentra eximia* (R. H. F. Manske, 1938, 1940). Spre deosebire de ceilalţi alcaloizi de acest tip îşi leagă cele două nuclee benzenice (cel din restul izochinolinic şi cel din restul benzilic) printr-o punte de oxigen.

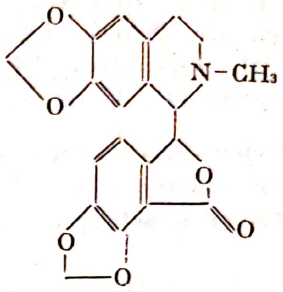


Cularimină

**Tipul 1-ftalid-izochinolinic (tipul narcotinei).** Alcaloizii de acest tip sînt lactone derivînd din produşi de tipul 1-benzil-izochinolinic, care au în moleculă o grupare hidroxilică la metilenul restului benzilic şi o grupare carboxilică în poziţia orto (faţă de metilen) a ciclului benzenic aparţinînd aceluiaşi rest. În *Dicentra cucularia* (R. H. F. Manske, 1932, 1936) a fost găsit un asemenea hidroxiacid (bicucina) alături de lactona corespunzătoare (bicuculina)



Bicucină



Bicuculină

Alcaloizii de tipul narcotinei se găsesc în *Lauraceae*, *Ranunculaceae*, *Berberidaceae*, *Papaveraceae*, *Fumariaceae* şi probabil în *Cruciferae*, *Rutaceae*, *Ericaceae*, *Apocinaceae*, *Solanaceae*.

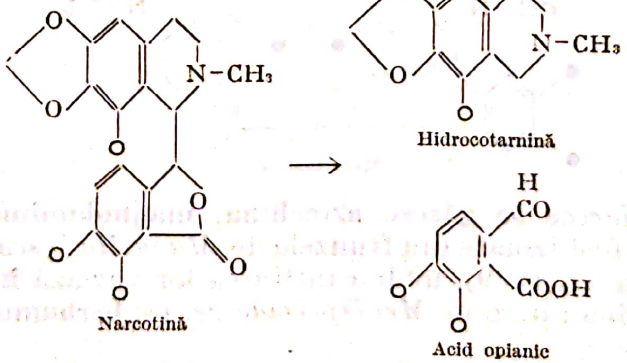
Toţi derivaţii cunoscuţi sînt metilaţi la azot.

Primul alcaloid din această clasă — **narcotina** — a fost izolat din opiu, unde însoţeşte alţi alcaloizi. Cantitatea de narcotină din opiu variază între limite foarte largi 0,75—9,6%. Este unul din alcaloizii principali din opiu. Mai bogate sînt sorturile din India şi Iran.

Prin recristalizare din etanol se obţine sub formă de ace lungi. Solubilitatea în benzen a fost folosită la separarea ei de morfină, un alt alcaloid din opiu, care este greu solubilă în acest solvent.

Dacă se încălzeşte cu soluţii diluate de alcalii, ciclul lactonic se desface cu formare de săruri.

Există mai multe căi de degradare a narcotinei. Astfel încălzită cu apă la 140°C ea se desface în hidrocotarnină şi acid opianic



Narcotină → Hidrocotarnină + Acid opianic

Dacă pentru degradare se foloseşte acid azotic sau acid cromic se ajunge la cotarnină, un derivat hidroxilat al hidrocotarninei.

Din opiu au mai fost izolaţi **gnoscopina** şi **norcotolina.**

Cercetări întreprinse de R. H. F. Manske (1932—1950) au dus la identificarea în diferite specii de *Corydalis*, a mai multor alcaloizi de tipul narcotinei, cum sînt (+)- şi (—)-**adlumina, adlumidina**, şi antipodul ei optic **capnoidina.** Tot aici se găseşte **bicuculina** stereoizomer al adlumidinei şi derivatul corespunzător cu inelul lactonic desfăcut, **bicucina.**

Alcaloizi cu aceeaşi structură au fost găsiţi şi în alte plante; astfel **hidrastina** a fost izolată din rădăcinile de *Hydrastis canadensis*, plantă ce trăieşte în America de Nord. Clark şi Winter (1927) au găsit pentru un conţinut total de alcaloizi de 3,2%, 1,5% hidrastină. Localizarea alcaloidului este următoarea (R. Wasicky şi M. Ioachimowitz, 1917):

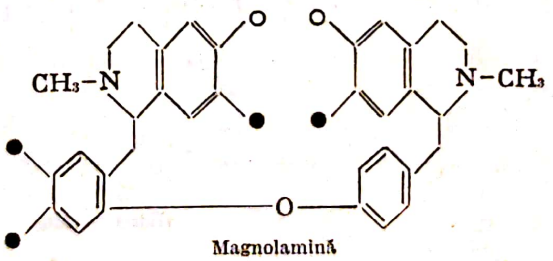
| | |
|---|---|
| axul rădăcinii | 3,77%, |
| rădăcini secundare | 1,92%, |
| axul lăstarului şi peţiol | 1,12%, |
| limb | 0,77% |

Hidrastina e levogiră, sărurile ei însă sînt dextrogire. Spre exemplu clorhidratul $[\alpha]_D$ + 127,3° (HCl diluat). Are proprietatea de a se dizolva în acid sulfuric concentrat la rece fără a se colora. Prin încălzire însă soluţia trece în violet.

**Tipul bis-benzil-izochinolinic.** În molecula acestor alcaloizi, două nuclee 1-benzil-izochinolinice se leagă între ele prin legături eterice. Numărul legăturilor ca şi locul unde ele se fac, permite o clasificare a lor în mai multe grupe.

Ei sînt răspîndiţi în *Magnoliaceae*, *Lauraceae*, *Anonaceae*, *Monimiaceae*, *Hernandaceae*, *Berberidaceae*, *Loganiaceae* şi *Menispermaceae.*

**Grupa magnolaminei** o formează acei alcaloizi în molecula cărora există o singură legătură eterică, care angajează ciclul restului benzilic. Ca exemplu se poate da formula magnolaminei



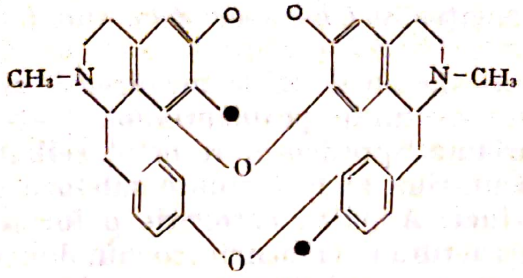

Magnolamină

În *Magnoliaceae* se găsesc **aztechina, magnolamina** şi **magnolina.** Ultimile două au fost izolate din frunzele de *Magnolia fuscata* (A. P. Orehov şi N. F. Proskurnina, 1939), unde cantitatea lor variază între 1,4 şi 2,1%, cu vîrsta. **Dauricina** apare în *Menispermaceae*, iar **berbamunina** în *Berberis amurensis.*

**Grupa aromolinei** cuprinde acei alcaloizi în care există două legături eterice, una leagă între ele ciclurile restului benzilic, iar cealaltă leagă nucleele benzenice din izochinolină, aşa cum se vede din formula aromolinei,

Scanned with OKEN Scanner

a cărei structură a fost precizată relativ recent (I. R. C. Birck şi colab., 1960)




Aromolină

**Aromolina** ca şi **dafnandrina, tenuipina** etc. au fost puse în evidenţă în diferite specii de *Daphandra*. E de remarcat solubilitatea redusă a dafnandrinei în solvenţii organici obişnuiţi, ca şi solubilitatea în alcalii a aromolinei.

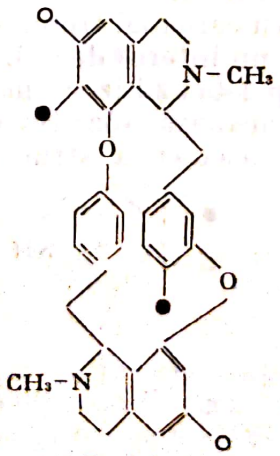
Dintre alcaloizii cu această structură întîlniţi în *Berberidaceae* pot fi menţionaţi **oxiacantina** cu stereoizomerul ei **repandina, trilobamina** identică cu dafnolina şi alţii.

Din unele specii de *Stephania* s-au izolat **epistefanina, hipoepistefanina** şi **cefarantina**. Ultima manifestă activitate antituberculoasă.

**Grupa chondodendrinei.** Tot prin două legături eterice se unesc nucleele 1-benzil-izochinolinice şi în a treia grupă de alcaloizi de acest tip. De data aceasta însă legătura se face între ciclul benzenic al restului benzilic al unei unităţi structurale şi nucleul benzenic aparţinînd restului izochinolinic din cealaltă, aşa cum se vede din formula (+)-chondodendrinei.

Foarte numeroşi alcaloizi cu această structură apar în diferite specii de *Chondodendron*.

(+)-**Chondodendrina** ((+)-**bebeerina,** (+)-**curina**) se obţine cristalină atît din metanol cît şi din benzen. Este o substanţă dextrogiră. Forma levogiră a fost izolată iniţial din curara. Într-adevăr, aşa cum a arătat E. Späth şi colab. (1928), (—)-curina obţinută din curara este identică cu (—)-chondodendrina ((—)-bebeerina). În natură a fost găsită şi forma racemică. Din cauza hidroxililor fenolici se dizolvă în alcalii.




(+)-Chondodendrina

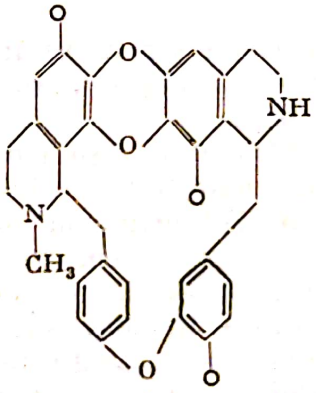
Formula **izochondodendrinei (izobebeerinei)** a fost dată de F. Faltis şi colab. (1932). Se obţine cristalină din piridină prin precipitare cu etanol.

Alţi alcaloizi izolaţi din *Chondodendron* sînt (+)-**chondocurina, norcicleanina** etc.

În aceeaşi grupă de alcaloizi se încadrează şi cîţiva din alcaloizii din curara, aşa spre exemplu **protocuridina,** (—)- şi (+)-**tubocurarina** precum şi **neoprotocuridina.** Spre deosebire de toţi ceilalţi alcaloizi descrişi mai sus, (+)- şi (—)-tubocurarina au fost izolate sub forma sărurilor cuaternare.

**Grupa menisarinei.** A patra categorie o formează alcaloizii în care cele două unităţi structurale (1-benzil-izochinolinice) se leagă prin trei legături eterice. Asemenea substanţe se întîlnesc în *Menispermaceae.*

Dintre acestea **menisarina, normenisarina, trilobina** şi **izotrilobina** au legate ciclurile izochinolinice prin două legături eterice, aşa cum se vede din formula de mai jos, iar **insularina** şi **insulanolina,** prin una.

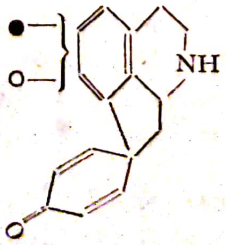



Menisarină

Cei şase alcaloizi sînt substanţe optic active (dextrogire).

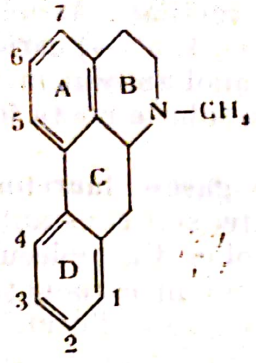
**Grupa tiliacorinei.** Un caz aparte îl reprezintă **tiliacorina,** izolată din *Tiliacora racemosa* (K. V. I. Rao şi L. R. Row, 1957), în care ciclurile benzenice din resturile benzenice se leagă direct, iar punţile de oxigen angajează numai partea izochinolinică.

**Tipul crotonosinei.** Izolarea **crotonosinei** (L. J. Haynes şi K. L. Stuart, 1963), pentru care mai trebuie precizate poziţiile grupărilor hidroxi şi metoxi, prezintă un interes deosebit. Într-adevăr, pentru trecerea de la un alcaloid de tip 1-benzil-izochinolinic la unul de tip aporfinic s-a presupus ca fază intermediară apariţia unei dienone (v. p. 2223), ori crotonosina are tocmai o asemenea structură.

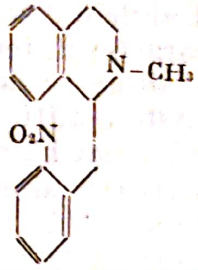



Crotonosină

**Tipul aporfinei.** La baza acestor alcaloizi stă un tetraciclu numit aporfină, a cărui înrudire cu 1-benzil-izochinolina este cît se poate de evidentă. De altfel una din metodele de preparare pentru aporfină (J. Gadamer, 1912) are ca fază intermediară 1-(2′-nitro) benzil-izochinolina

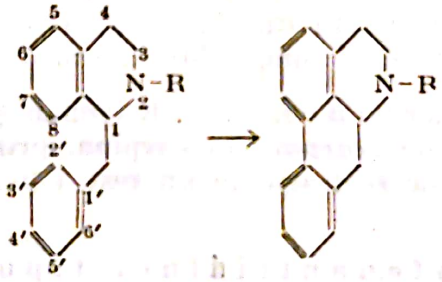



Aporfină

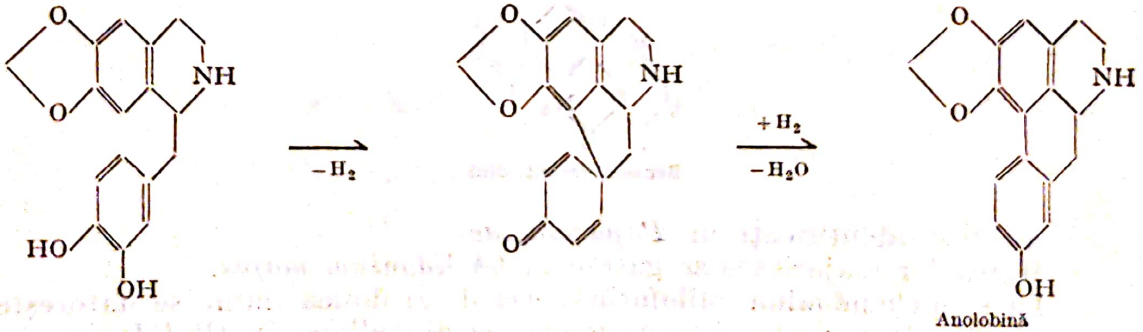



1-(2′-Nitro)benzil-izochinolină

În plante trecerea de la un alcaloid 1-benzil-izochinolinic la unul de tipul aporfinei ar putea avea loc pe două căi : atunci cînd pozițiile 2′ și 8 sînt suficient de activate (de exemplu prezența grupărilor OH în orto sau para) închiderea ciclului are loc direct, prin dehidrogenare, după schema




Pentru cazul cînd pozițiile respective nu sînt suficient de active, D. H. R. Barton și T. Cohen (1957) presupun o cale mai complicată, avînd ca fază intermediară o dienonă, redată în schema de mai jos, pentru cazul formării anolobinei




Anolobină

Din datele recente obținute prin cercetarea spectrelor în UV, a rotației specifice (Shawma, 1960) rezultă că la derivații substituiți în pozițiile 4 și 5, cele două nuclee benzenice nu sînt coplanare.

Alcaloizi de acest tip se găsesc în *Lauraceae, Anonaceae, Monimiaceae, Hernandiaceae, Menispermaceae, Ranunculaceae, Berberidaceae, Papaveraceae* şi *Fumariaceae.*

Nu toţi alcaloizii aporfinici sînt metilaţi la azot. Dintre aceştia fac parte **anonanina, xilopina, anolobina** şi alţii.

Marea lor majoritate sînt însă N-metilaţi. Astfel din diferite specii de *Corydalis* s-au izolat **bulbocapnina**, (+)- şi (—)-**coridina** şi **corituberina.**

Bulbocapnina cristalizează din etanol absolut în ace rombice. Nu se dizolvă în apă. Alcaliile o dizolvă şi din soluţie poate fi precipitată de $CO_2$, ceea ce indică caracterul fenolic.

În *Laurelia novae zealandiae* se găsesc **laurelina, laurepuchina** şi **pucateina** (B. Cr. Aston, 1910). Toate trei sînt substanţe optic active levogire. Din cauza celor doi hidroxili fenolici din moleculă, laurepuchina se dizolvă uşor în hidroxizi alcalini şi chiar în carbonaţi.

În mai multe specii de *Dicentra* se găsesc **dicentrina**, (+)-**glaucina** şi **glaucentrina.** Dicentrina se recristalizează din eter, etanol sau ester acetic sub formă de prisme. O caracteristică a glaucinei este solubilitatea sărurilor ei în cloroform. (—)-**Glaucina** a fost izolată din *Corydalis ternata.*

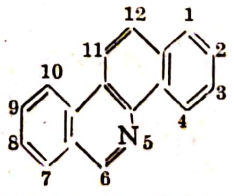
**Talicmidina** şi derivatul său o-metilat **talicmina** au fost studiaţi de S. Iu. Iunusov şi N. N. Progressov (1950).

O structură deosebită la baza căreia stă însă tot aporfina o prezintă **porfiroxina,** izolată din opiu. Soluţiile ei acide se colorează la aer în roşu.

Cercetări mai recente au dus la izolarea unor baze cuaternare cu schelet aporfinic, dintre care **magnoflorina** are o largă răspîndire.

**Tipul talicarpinei.** S. M. Kupchan şi colab. (1963) au obţinut din *Thalictrum dasycarpum* **talicarpina,** primul alcaloid cunoscut în care un rest aporfinic se leagă de un rest 1-benzil-izochinolinic (vezi formula, p. 2292).

**Tipul benzo-fenantridinei (tipul chelidoninic).** Ciclul care stă la baza acestor alcaloizi este benzo [c] -fenantridina, numită mai puţin corect şi naftofenantridină, în care izochinolina are doi atomi de carbon comuni cu naftalina.




Benzo[c]-fenantridină

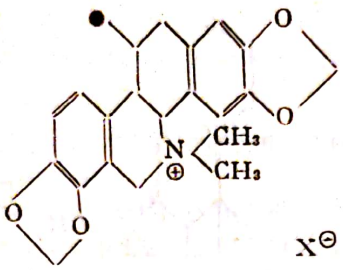
Au fost identificaţi în *Papaveraceae.*

Marea lor majoritate se găsesc în *Chelidonium majus.*

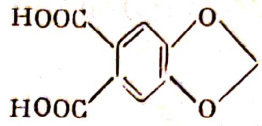
La (+)-**chelidonină** (**stiloforină**), cel de-al doilea nume se datoreşte faptului că a fost găsită şi în *Stylophorum diphyllum.* În *Chelidonium* se găseşte în cantitate de 0,3—1% (E. Masing, 1895).

Se poate recri taliza din acid acetic şi reţine o moleculă de apă de cristalizare. Manifestă triboluminiscenţă. Prin oxidarea cu permanganat

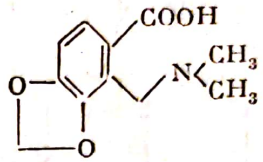
de potasiu a sării cuaternare de amoniu obținută prin metilare, iau naștere doi acizi : acidul hidrastic și acidul dimetilaminometil-metilendioxi-benzcic



Sarea cuaternară de amoniu



Acid hidrastic



Acid dimetilaminometil-metilendioxi-benzoic

Dă cu guajacolul și acidul sulfuric concentrat o coloraţie roșie carmin.

Forma levogiră (—)-**chelidonina** se găsește în *Glaucium corniculatum*, alături de (—) **norchelidonină.**

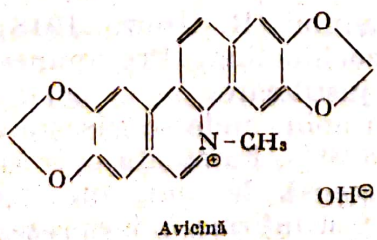
Același schelet stă și la baza **dihidro-sanguinarinei** și **dihidro-cheleritrinei.**

Sînt cunoscute apoi cîteva săruri de benzofenantridiniu : **cheleritrina, sanguinarina** și **avicina.**

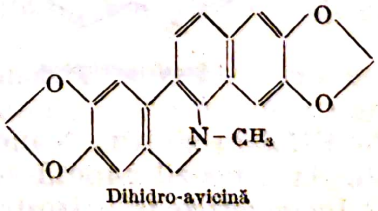
Cheleritrina este foarte sensibilă la acizi.

În *Sanguinaria canadensis*, alcaloidul principal este **sanguinarina.** În rădăcina de *Sanguinaria* se găsește în cantităţi apreciabile, 1,07 % (Dod, 1883). Sanguinarina se solvă în majoritatea solvenţilor organici cu o fluorescenţă albastru-violetă. Este o substanţă incoloră, dar sărurile ei sînt colorate în roșu. În *Sanguinaria* ea se găsește sub formă de sare cu acid chelidonic și acid lactic, de unde culoarea roșie a sucului lăptos al acestei plante.

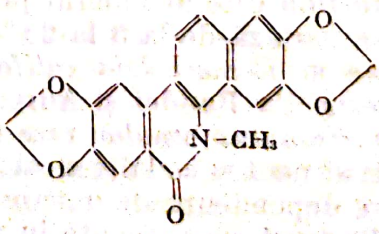
Cercetări recente (H. R. C. Arthur și colab., 1959) au arătat că avicina suferă o disproporţionare interesantă, dînd un amestec de dihidroavicină (p. t. 211 — 212,5°C) și oxiavicină (p. t. 275—277°C), care însă nu au fost identificate în plante



Avicină

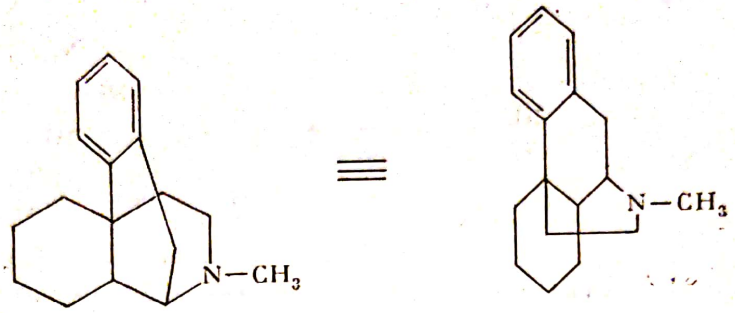


Dihidro-avicină



Oxiavicină

**Tipul N-metil-morfinanului (tipul morfinei).** La baza acestor alcaloizi stă ciclul N-metil-morfinanic, care poate fi scris în două moduri. Felul în care este scrisă formula din stînga face evidentă

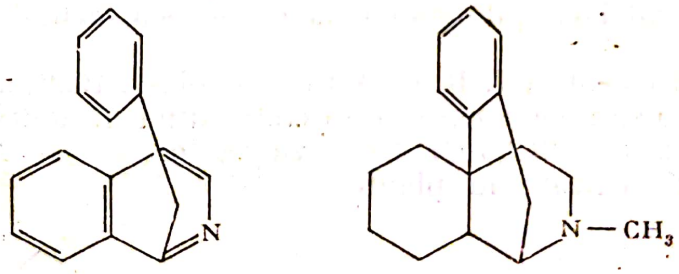



N-Metil-morfinan

prezența nucleului izochinolinic, pe cînd celălalt mod de scriere (formula din dreapta), arată participarea scheletului fenantrenic la alcătuirea moleculei. Prin aceasta e justificată gruparea de către unii autori a acestor alcaloizi în clasa alcaloizilor fenantrenici.

Asemenea baze au fost găsite în *Papaveraceae*, *Menispermaceae* și probabil *Asclepiadaceae*.

În afară de alcaloizii de tipul 1-benzil-izochinolinic și de tipul narcotinei, descrișii anterior, în opiu se mai găsesc alcaloizi cu nucleu N-metil-morfinanic. Aceste tipuri sînt de altfel înrudite, așa cum se poate vedea din compararea structurii ciclurilor de bază




1-Benzil-izochinolină N-Metil-morfinan

De altfel în sinteza N-metil-morfinanului (R. Grewe, 1948) se pornește de la 1-benzil-2-metil-hexahidro-izochinolină. Presupunerea unei înrudiri biogenetice își găsește astfel o justificare.

**Morfina** este alcaloidul principal din opiu, unde se găsește în cantități care variază de la 3 la 23% (în medie 9%). Existența ei în *Argemone mexicana* și *Eschscholzia californica* presupusă de unii autori (Combes, 1897, respectiv Bandet și Adrian, 1889) a fost infirmată, iar prezența morfinei în *Humulus lupulus* mai trebuie verificată.

Ca și pentru ceilalți alcaloizi cantitatea de morfină pe care o conține planta e dependentă de o serie de factori. E. I. Sotirescu a făcut cercetări în acest sens, redate în parte prin datele de mai jos.

Cantitatea % (medie) de morfină conţinută în capsule de *Papaver somniferum* var. *alba*:

| | | |
|---|---|---|
| cultivate pe sol negru: | la umbră | 0,297 |
| | la lumină | 0,315 |
| cultivate pe sol nisipos bogat în humus: | la umbră | 0,250 |
| | la lumină | 0,274 |

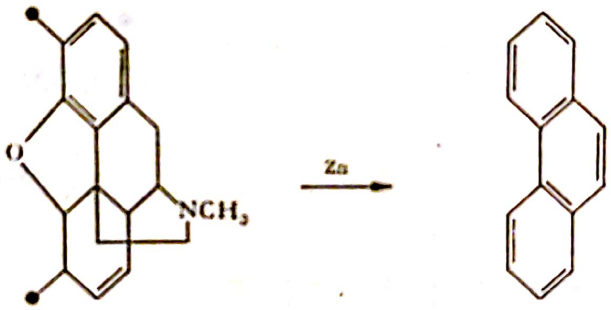
Din aceste date reiese clar că solul negru şi lumina favorizează formarea morfinei.

Structura morfinei a fost obiectul a foarte numeroase cercetări, care au culminat cu sinteza ei totală (M. Gates şi G. Tschudi, 1956).

Cristalizează din etanol apos sub formă de prisme, reţinînd o moleculă de apă, pe care o pierde la 110°C.

E foarte greu solubilă în eter, tetraclorură de carbon şi apă, ceva mai solubilă în benzen şi cloroform. Se dizolvă în hidroxizi alcalini, apă de var şi mai greu în amoniac, datorită hidroxilului fenolic. Clorura de amoniu ca şi carbonatul de amoniu o precipită din soluţiile alcaline.

Prin distilare cu pulbere de zinc dă naştere la fenantren.




Morfină (formula lui Robinson) — Fenantren

Dacă la o soluţie de morfină în HCl diluat se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de nitrit de sodiu 1% şi după cîteva minute se alcalinizează cu $NH_3$ diluat, apare o culoare roşie (D. Rădulescu, 1913). Codeina nu dă această reacţie.

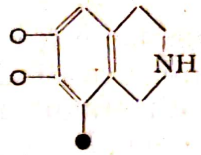
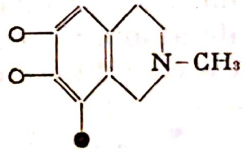
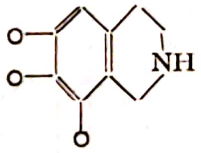
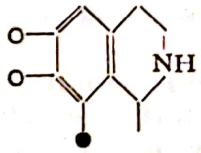
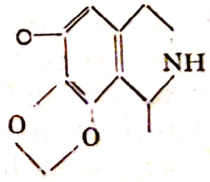
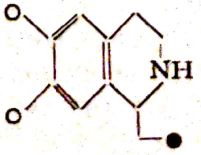
Din punct de vedere fiziologic acţionează asupra sistemului nervos central, în doze mari fiind un narcotic puternic. Are un efect deprimant, care este precedat de o senzaţie de bună dispoziţie. Folosită des duce la obişnuinţă (morfinism), avînd un efect dăunător asupra organismului.

**Codeina** se găseşte în opiu în cantităţi mult mai mici (0,3—0,8%) decît morfina, al cărei eter metilic este.

Din solvenţii apoşi cristalizează cu o moleculă de apă de cristalizare. Este mult mai solubilă în majoritatea solvenţilor în comparaţie cu morfina. Se dizolvă foarte uşor în cloroform, etanol şi benzen. Nu e solubilă în alcalii, lipsindu-i gruparea fenolică liberă. Angajarea acestei grupări determină o schimbare a proprietăţilor fiziologice. Codeina nu mai are acţiunea narcotică a morfinei, iar proprietăţile analgesice sînt mult mai reduse.

*Tabela*

**Alcaloizi cu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipuri simple* | |
| Anhalamină | $C_{11}H_{15}O_3N$  |
| Anhalidină | $C_{12}H_{17}O_3N$  |
| Anhalinină (O-Metilanhalamină) | $C_{12}H_{17}O_3N$  |
| Anhalonidină | $C_{12}H_{17}O_3N$  |
| Anhalonină | $C_{12}H_{15}O_3N$  |
| (+)-Calicotomină | $C_{12}H_{17}O_3N$  |

62

**nucleu izochinolinic**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 185,5 °C | *Anhalonium williamsii* | E. Kauder (1899); A. Heffter (1901); E. Späth (1919, 1932) |
| p.t. 131—133 °C | *Anhalonium lewinii* | E. Späth și F. Becke (1935) |
| p.t. 61—63 °C | *Anhalonium lewinii* | E. Späth și F. Becke (1935) |
| p.t. 160—161 °C | *Anhalonium lewinii, Lemaireocereus weberi* | A. Heffter (1896); C. Djerassi și colab. (1954) |
| p.t. 85,5 °C $[\alpha]_D$ —56° (cloroform) | *Anhalonium lewinii, jourdanianum* | L. Lewin (1894); E. Späth (1921) |
| p.t. 139—141 °C | *Calycotome spinosa* | E. P. White (1944) |

Scanned with OKEN Scanner

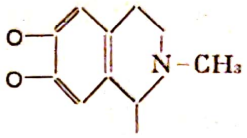
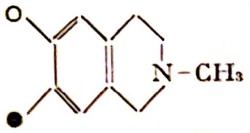
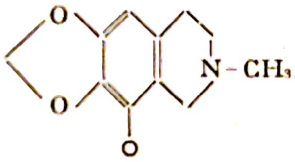
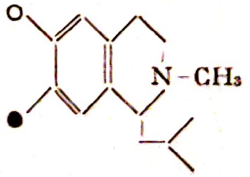
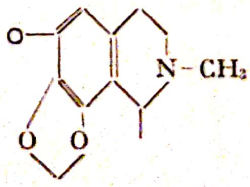
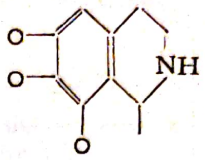
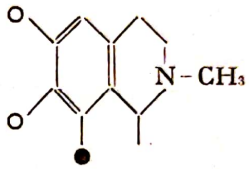
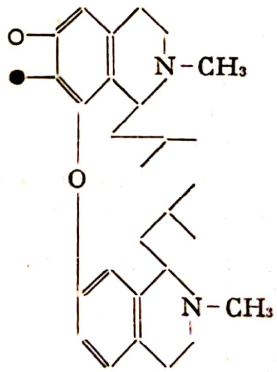
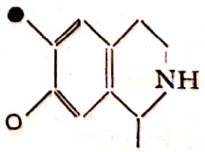
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Calicotomină | $C_{12}H_{17}O_3N$ |
| Carnegină (Pectenină) | $C_{13}H_{19}O_2N$  |
| Coripalină | $C_{11}H_{15}O_2N$  |
| Hidrocotarnină | $C_{12}H_{15}O_3N$  |
| Hidrohidrastinină | $C_{11}H_{13}O_2N$ |
| Lofocerină | $C_{15}H_{23}O_2N$  |
| Lofoforină | $C_{13}H_{17}O_3N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 181 °C (clorhidrat) | *Calycotome spinosa, Cytisus nigricans, proliferus* | E. P. White (1943, 1944, 1951); L. Dubrakova și colab. (1958) |
| $p.f._1$ 170 °C p.t. 210—211 °C (clorhidrat) | *Cereus pecten-aboriginum, Carnegia gigantea* | G. Heyl (1901, 1928); E. Späth și F. Kuffner (1929) |
| p.t. 168 °C | *Corydalis palida, aurea* | R. H. F. Manske (1937) |
| p.t. 56 °C | opiu | O. Hesse (1872) |
| p.t. 66°C | *Corydalis tuberosa* | E. Späth și P. L. Iulian (1931) |
| ulei p.t. 172 sau 193 °C (picrat) | *Lophocereus schottii* | C. Djerassi și colab. (1958); J. M. Bobbitt și T. T. Chou (1959) |
| p.t. 162—163 °C (picrat) $[\alpha]_D$ —47° (cloroform) | *Anhalonium lewinii* | A. Heffter (1896) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| O-Metil-(+)-anhalonidina | $C_{13}H_{19}O_3N$  |
| Pelotină | $C_{13}H_{19}O_3N$  |
| Piloceredină | $C_{30}H_{44}O_4N_2$ diastereoizomer al pilocereinei |
| Pilocereină | $C_{30}H_{44}O_4N_2$  |
| (+)-Salsolină | $C_{11}H_{15}O_2N$  |
| (±)-Salsolină | $C_{11}H_{15}O_2N$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f. $_{0,05}$ 140 °C<br>$[\alpha]_D$ +20,7°<br>(metanol) | *Anhalonium lewinii* | E. Späth şi I. Bruck (1939) |
| p.t. 110 °C | *Anhalonium williamsii, lewinii* | A.Heffter (1894); E. Kauder (1899) |
| p.t. 165—166 °C | *Lophocereus schottii* | C. Djerassi şi colab. (1958) |
| p.t. 176,5— 177 °C | *Pilocereus sargentianus, Lophocereus australis, gatesii, schottii, Pachycereus marginatus* | G. Heye (1901); C. Djerassi şi colab. (1953, 1957) |
| p.t. 215—216 °C<br>$[\alpha]_D$ +40,10°<br>(clorhidrat) | *Salsola richteri* | N. F. Proskurnina şi A. P. Orehov (1937); B. Borkonski şi colab. (1959) |
| p.t. 224—225 °C | *Salsola richteri* | A. P. Orehov şi N. F. Proskurnina (1933); E. Kovacs şi T. Fodor (1952) |



Scanned with OKEN Scanner

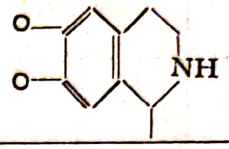
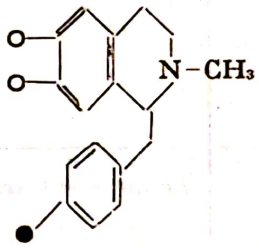
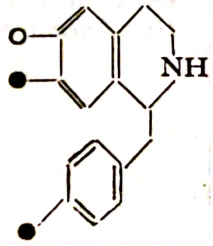
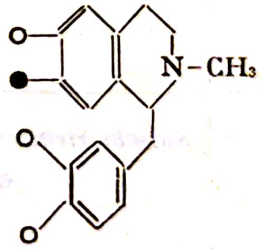
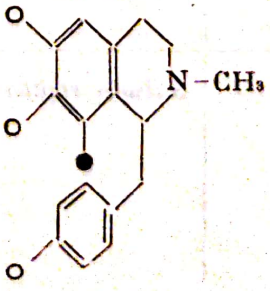
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-Salsolidină | $C_{12}H_{17}O_2N$  |
| (±)-Salsolidină | $C_{12}H_{17}O_2N$ |
| *Tipul 1-benzil-izochinolinic* | |
| Armepavină | $C_{19}H_{23}O_3N$  |
| Coclaurină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Codamină | $C_{20}H_{25}O_4N$  |
| Corpaverină (alcaloid F24) | $C_{20}H_{25}O_4N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 47—48° și 71—75 °C $[\alpha]_D$ —52,9° (etanol) | *Salsola richteri* | N. F. Proskurnina și A. P. Orehov (1937) |
| p.t. 53 °C | *Salsola richteri* | N. F. Proskurnina și A. P. Orehov (1939) |
| p.t. 148—149 °C $[\alpha]_D$ —118,7° (cloroform) | *Papaver armeniacum, floribundum* | R. A. Konovalova și colab. (1937); S. Iu. Iunusov și colab. (1940); L. Marion și colab. (1950) |
| p.t. 221 °C $[\alpha]_D$ —17° | *Cocculus laurifolius* | H. Kondo și T. Kondo (1925—1930); F. Faltis (1932); J. Finkelstein (1951) |
| p.t. 126 °C | opiu | O. Hesse (1872); E. Späth și H. Epstein (1926); G. Billek (1956) |
| p.t. 138 °C $[\alpha]_D$—154° (cloroform) | *Corydalis aurea* | R. H. F. Manske (1938, 1952) |

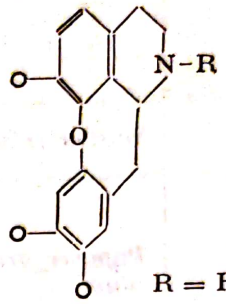
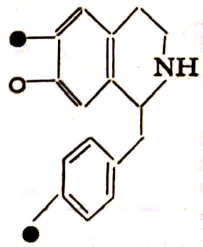
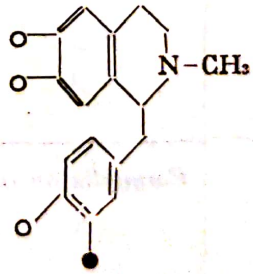
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Cularimină | $C_{19}H_{21}O_4N$  R = H |
| Cularină | $C_{20}H_{23}O_4N$ vezi cularimina R = $CH_3$ |
| (+)-Izococlaurină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Laudanidină (Tritopină) | $C_{20}H_{25}O_4N$  |
| Laudanină ((±)-Laudanidină) | $C_{20}H_{25}O_4N$ vezi laudanidina (forma racemică) |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 102 °C | *Dicentra eximia* | R. H. F. Manske (1938, 1940) |
| p.t. 115 °C<br>$[\alpha]_D$ +285°<br>(metanol) | *Corydalis claviculata, Dicentra cucullaria, eximia, formosa, oregana* | R. H. F. Manske (1938, 1940) |
| p.t. 216—217 °C<br>$[\alpha]_D$ +23,9° | *Radix Pareirae bravae* | H. King (1940); M. Tomita şi H. Yamaguchi (1952) |
| p.t. 184—185 °C<br>$[\alpha]_D$ −94°<br>(cloroform) | *Papaver somniferum* (opiu) | E. Kauder (1890); O. Hesse (1894); W. Leithe (1930, 1931) |
| p.t. 165 °C | *Papaver somniferum* | O. Hesse (1870); E. Späth (1920); B. Frydman şi colab. (1958) |

Scanned with OKEN Scanner

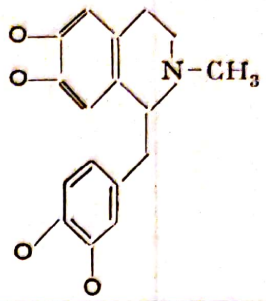
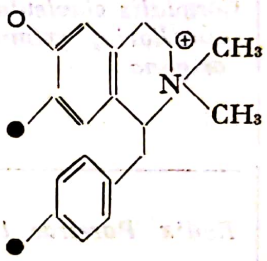
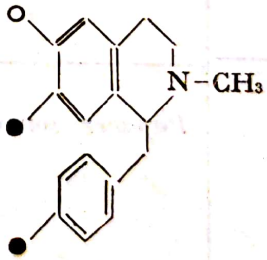
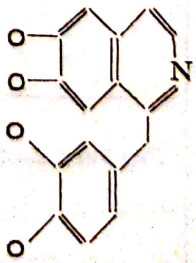
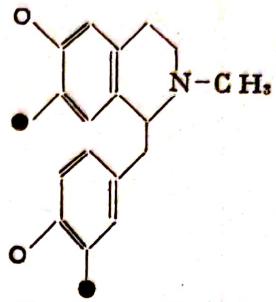
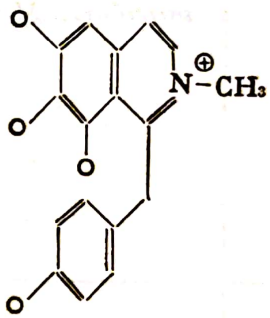
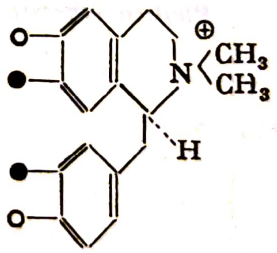
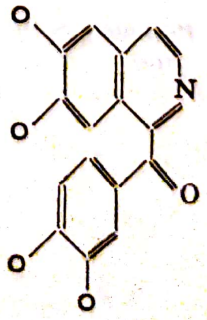
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Laudanosină | $C_{21}H_{27}O_4N$  |
| (−)-Magnocurarină | $C_{19}H_{24}O_3N^{\oplus}$  |
| (+)-Magnocurarină | $C_{19}H_{24}O_3N^{\oplus}$ |
| (−)-N-Metil-coclaurină | $C_{18}H_{21}O_3N$  |
| Papaverină | $C_{20}H_{21}O_4N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 89 °C<br>$[\alpha]_D$ +103°<br>(etanol) | *Papaver somniferum* | O. Hesse (1870—1872); A. Pictet și B. Athanasescu (1900); R. Robinson și G. Sugasava (1932) |
| p.t. 199—200 °C<br>$[\alpha]_D$—91° | *Magnolia obovata, denudata, liliiflora, officinalis, pawiflora, salicifolia, Michelia fuscata* | M. Tomita și colab. (1951); T. Nakano (1953); T. Nakano și M. Uchiyama (1956); K. Ito și I. Uchida (1959) |
| p.t. 199—200 °C<br>$[\alpha]_D$ +91° | *Gyrocarpus americanus* | A. W. McKenzie și J. R. Price (1953) |
| p.t. 154—155 °C<br>și 184—185°C<br>$[\alpha]_D$ —96°<br>(etanol) | *Phylica rogersii* | R. R. Arndt (1963) |
| p.t. 147 °C | *Papaver somniferum, setigerum* | G. Merck (1848); G. Goldschmiedt (1876, 1881); H. Wahl (1950); H. Asahina și colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Reticulină | $C_{19}H_{23}O_4N$  |
| Tacatonină | $C_{21}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| (+)-Tembetarină | $C_{20}H_{26}O_4N^{\oplus}$  |
| Xantalină (Papaveraldină) | $C_{20}H_{19}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constatate fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 203—204 °C (perclorat.) $[\alpha]_D$ +87,54° (etanol) (perclorat) | *Anona reticulata* | K. W. Gopinath şi colab. (1959) |
| p.t.192—193 °C (iodură) | *Thalictrum thunbergii* | E. Fujita şi T. Tomimatsu (1959) |
| p.t. 236—237 °C (clorură) $[\alpha]_D$ +123,3° (etanol) | *Fagara naranjillo* | S. M. Albonico şi colab. (1964) |
| p.t. 210 °C | opiu | T. Smith şi colab. (1893) |

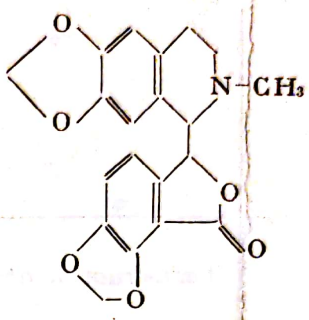
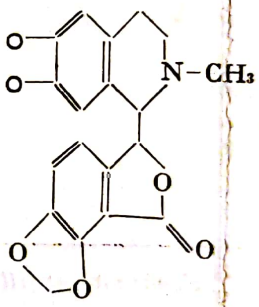
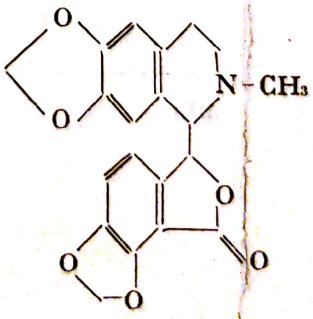
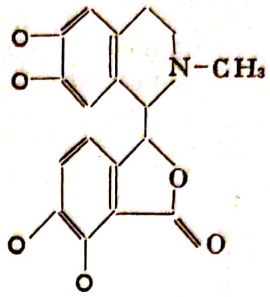
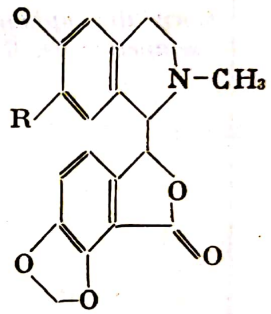
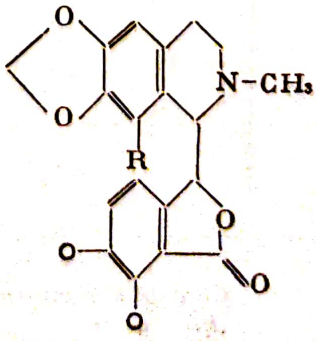
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul 1-ftalid-izochinolinic* | |
| Adlumidină | $C_{20}H_{17}O_6N$  |
| (+)-Adlumină | $C_{21}H_{21}O_6N$  |
| (−)-Adlumină | $C_{21}H_{21}O_6N$ |
| Bicuculină | $C_{20}H_{17}O_6N$  |
| Capnoidină [(−)-Adlumidină] | $C_{20}H_{17}O_6N$ vezi adlumidina |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constatate fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 235 °C<br>$[\alpha]_D$ +116,2°<br>(cloroform) | *Adlumina cirrhosa, Corydalis thalictrifolia, incisa* | J. O. Schlotterbeck și H. C. Watkins (1903); R. H. F. Manske (1943, 1950) |
| p.t. 180 °C<br>$[\alpha]_D$ +42,5°<br>(cloroform) | *Corydalis ophiocarpa, scouleri, sempervirens, thalictrifolia* | R. H. F. Manske (1936, 1939) |
| p.t. 180 °C<br>$[\alpha]_D$ −42,5°<br>(cloroform) | *Adlumina fungosa (cirrhosa)* | R. H. F. Manske (1933) |
| p.t. 177 °C<br>$[\alpha]_D$ +130°<br>(cloroform) | *Dicentra cucullaria, chrysantha, ochroleuca, Adlumina fungosa, Corydalis sempervirens* și alte specii de *Corydalis* | R. H. F. Manske (1933, 1936, 1939, 1940, 1943) |
| p.t. 235 °C<br>$[\alpha]_D$ −113,2°<br>(cloroform) | *Corydalis sempervirens, crystallina, scouleri* | R. H. F. Manske (1933, 1936, 1939) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Cordrastină | $C_{22}H_{25}O_6N$  |
| Corlumidină | $C_{20}H_{19}O_6N$  R = OH |
| Corlumină | $C_{21}H_{21}O_6N$ vezi corlumidina R = $OCH_3$ |
| Gnoscopină [(±)-Narcotină] | $C_{22}H_{23}O_7N$  R = $OCH_3$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 196 °C | *Corydalis aurea* | R. H. F. Manske (1938); R.D. Haworth și A. Pinder (1950) |
| p.t. 236 °C<br>$[\alpha]_D$ +80°<br>(cloroform) | *Corydalis nobilis, scouleri* | R. H. F. Manske (1936) |
| p.t. 159 °C<br>$[\alpha]_D$ +77°<br>(cloroform) | *Corydalis nobilis, scouleri, sibirica, Dicentra cucullaria* | R. H. F. Manske (1936, 1938, 1940) |
| p.t. 232–233 °C | opiu | T. și H. Smith (1867) |

Scanned with OKEN Scanner

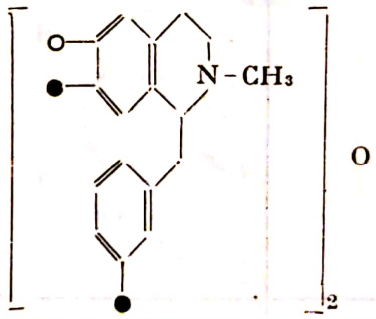
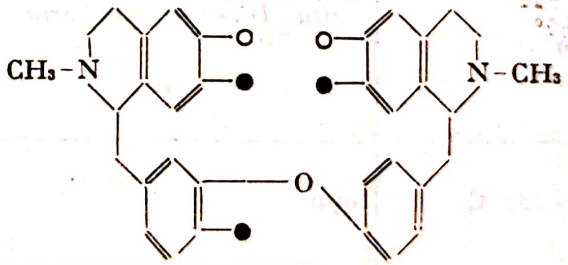
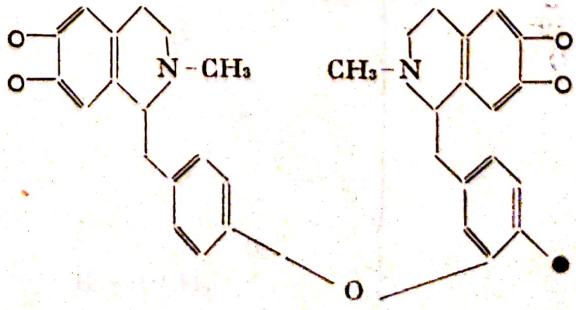
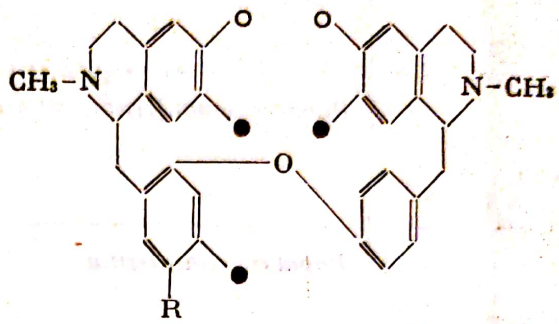
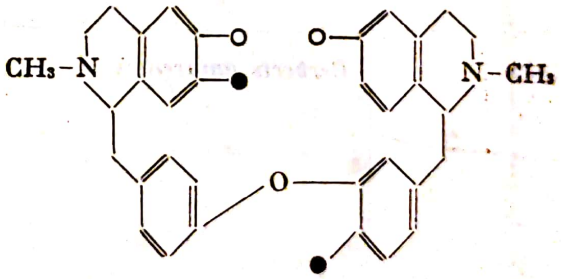
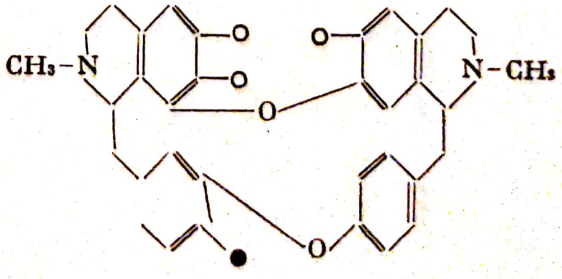
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hidrastină | $C_{21}H_{21}O_6N$<br>vezi gnoscopina<br>R = H |
| (—)-Narcotină<br>(Opianină) | $C_{22}H_{23}O_7N$<br>vezi gnoscopina |
| Narcotolină | $C_{21}H_{21}O_7N$<br>vezi narcotina<br>R = OH |
| *Tipul bis-benzil-izochinolinic*<br>*Grupa magnolaminei*<br>Aztechină | $C_{36}H_{40}O_7N_2$<br>  |
| Berbamunină | $C_{36}H_{40}O_6N_2$<br>  |
| Dauricină | $C_{38}H_{41}O_6N_2$<br>  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 132 °C<br>$[\alpha]_D$ −49,8°<br>(etanol abs.) | *Hydrastis canadensis, Berberis laurina* | Durand (1851); R. H. Clark și A. G. Winter (1927); de Almeido Costa și Diaz da Silva (1933); R. D. Haworth și colab. (1950) |
| p.t. 176 °C<br>$[\alpha]_D$ −200°<br>(cloroform) | *Papaver somniferum, setigerum* | Robiquet (1817); W. H. Perkin jr. și R. Robinson (1911); H. Asahina și colab. (1957) |
| p.t. 202 °C<br>(desc.)<br>$[\alpha]_D$ −189°<br>(cloroform) | *Papaver somniferum* | F. Wrede (1937); S. Pfeifer (1957) |
| p.t. 176 °C | *Talauma mexicana* | E. Sodi Pallares și M. Garza (1948) |
| p.t. 190—191 °C<br>$[\alpha]_D$ +87° | *Berberis amurensis* | M. Tomita și T. Kugo (1957) |
| p.t. 115° C<br>$[\alpha]_D$ −139°<br>[metanol] | *Menispermum dauricum, canadense* | H. Kondo și S. Narita (1927, 1930); F. Faltis și colab. (1930, 1932); H. Kondo și colab. (1941); M. Tomita și colab. (1955) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Magnolamină | $C_{36}H_{40}O_7N_2$  R = OH |
| Magnolină | $C_{36}H_{40}O_6N_2$ vezi magnolamină R = H |
| *Grupa aromolinei* | |
| Aromolină | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  |
| Berbamină | $C_{37}H_{40}O_6N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 117—119 °C<br>$[\alpha]_D$ +111,6°<br>(etanol) | *Magnolia fuscata* | N. F. Proskurnina și A. P. Orehov (1938);<br>N. F. Proskurnina (1946) |
| p.t. 178—179 °C<br>$[\alpha]_D$ —9,6°<br>(piridină) | *Magnolia fuscata* | N. F. Proskurnina și A. P. Orehov (1938, 1940) |
| p.t. 174—175 °C<br>(aduct cu cloroform)<br>$[\alpha]_D$ +327°<br>(cloroform) | *Daphnandra aromatica, tenuipes* | I. Bick și colab. (1949 1953);<br>I. R. C. Birck și colab. (1960) |
| p.t. 172 °C<br>$[\alpha]_D$ +108,6°<br>(cloroform) | *Berberis vulgaris* și alte specii de *Berberis, Atherosperma moschatum, Mahonia griffithii, Stephania cephcelantha, sasakii, Pyenarrhena manillensis* | O. Hesse (1886); C. Rüdel (1891); F. v. Bruchhausen și P. H. Gericke (1931); A. P. Orehov (1933); G. A. Greathouse și N. E. Rigler (1940); R. Chatterjee și M. P. Guha (1950, 1951); I. Bick și colab. (1956); F. v. Bruchhausen și colab. (1960) |

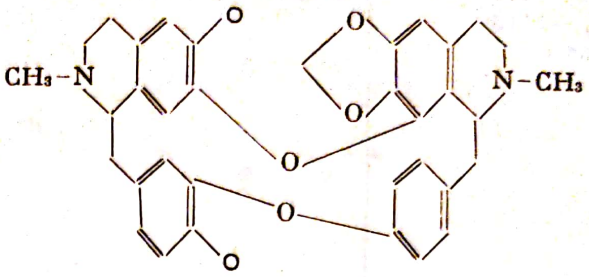
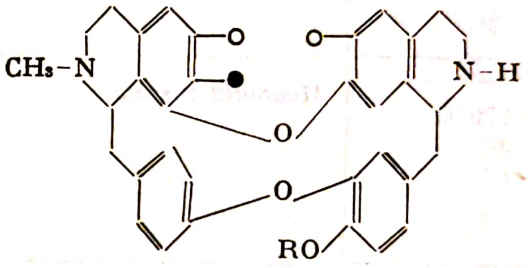
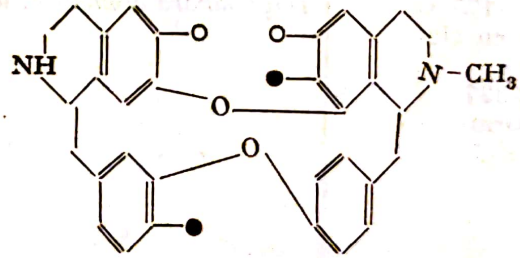
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Cefarantină | $C_{37}H_{38}O_6N_2$  |
| Dafnandrină | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  $R = CH_3$ |
| Dafnolină (Trilobamină) | $C_{35}H_{36}O_6N_2$  |
| N-Desmetiltenuipină | $C_{37}H_{38}O_7N_2$ vezi tenuipina $R_1 = H$ $R_2 = CH_3$ sau $R_1 = CH_3$ $R_2 = H$ |
| Epistefanină | $C_{37}H_{38}O_6N_2$ vezi hipoepistefanina $R = CH_3$ |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 145—155 °C<br>$[\alpha]_D$ +277°<br>(cloroform) | *Stephania cepharantha, sasakii* | H. Kondo și colab. (1934); H. Kondo și M. Tomita (1939); Y. Sasaki și colab. (1955) |
| p.t. 280 °C<br>$[\alpha]_D$ +475°<br>(cloroform) | *Daphnandra repandula, micrantha* | Bancroft (1886); F. E. Pyman (1914); I. R. C. Birck și colab. (1960) |
| p.t. 195—196 °C<br>(aduct cu cloroform)<br>$[\alpha]_D$ +459°<br>(cloroform) | *Daphnandra micrantha, aromatica, Cocculus trilobus* | F. E. Pyman (1914); H. Kondo și M. Tomita (1931); I. Bick și colab. (1949) |
| p.t. 211 °C<br>$[\alpha]_D$ −218°<br>(cloroform) | *Daphnandra tenuipes* | I. Bick și colab. (1953) |
| p.t. 202 °C<br>$[\alpha]_D$ +180°<br>(cloroform) | *Stephania japonica* | H. Kondo și Sanada (1927); H. Kondo și K. Tanaka (1943); Y. Watanabe (1960) |

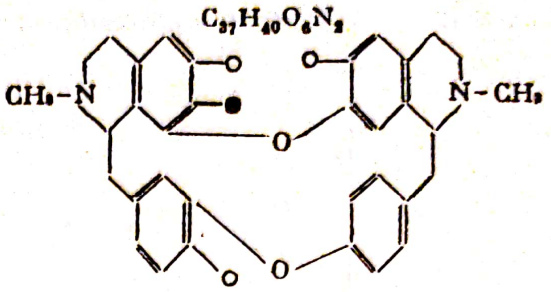
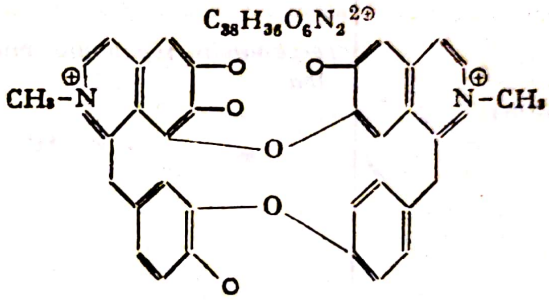
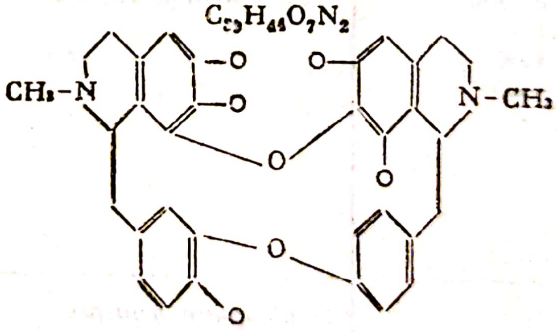
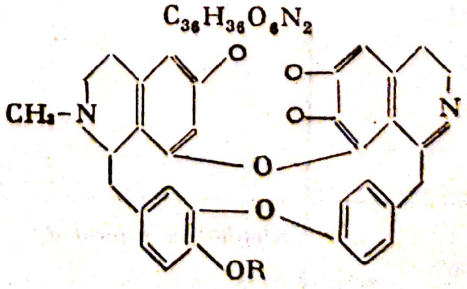
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Fangchinolină** | $C_{37}H_{40}O_6N_2$  |
| **Feantarină** | $C_{38}H_{36}O_6N_2^{2\oplus}$  |
| Feantină [(— -Tetandrină] | $C_{38}H_{42}O_6N_2$ vezi izotetandrina (stereoizomer) |
| **Hernandezină** | $C_{39}H_{44}O_7N_2$  |
| **Hipoepistefanină (Pseudoepistefanină)** | $C_{36}H_{36}O_6N_2$  R = H |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 237—238 °C<br>$[\alpha]_D$ +255,1°<br>(cloroform) | Han-fang-şi | C. K. Chuang şi colab. (1939); C. Y. Hsing şi C. H. Chang (1958) |
| p.t. 215—220 °C<br>(diclorură) | *Phaeanthus ebracteolatus* | A. C. Santos (1951); F. v. Bruckhausen şi colab. (1957) |
| p.t. 217 °C<br>$[\alpha]_D$—285 ° | *Phaeanthus ebracteolatus, Gyrocarpus americanus* | A. C. Santos (1931); A. W. Mc Kenzie şi J. Price (1953) |
| p.t. 192—193 °C<br>$[\alpha]_D$ +250°<br>(cloroform) | *Thalictrum hernandezii* | L. Velasquez (1956); J. Padilla şi J. Herran (1962) |
| p.t. 257 °C<br>$[\alpha]_D$ +187°<br>(cloroform) | *Stephania japonica* | H. Kondo şi Sanada (1928); H. Kondo şi K. Tanaka (1943); Y. Watanabe (1960) |

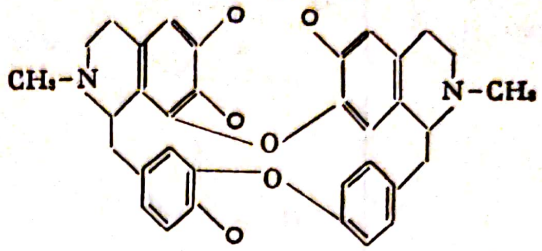
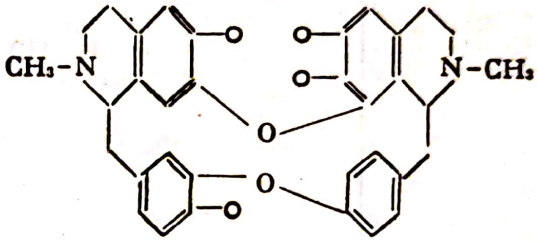
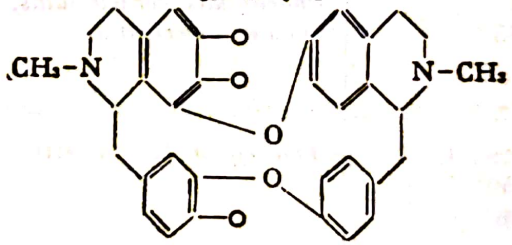
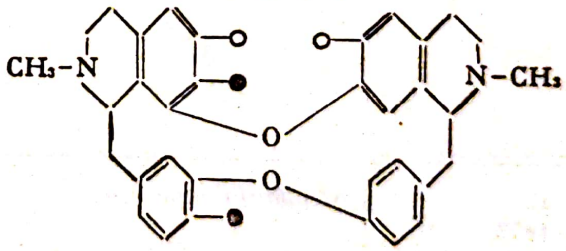
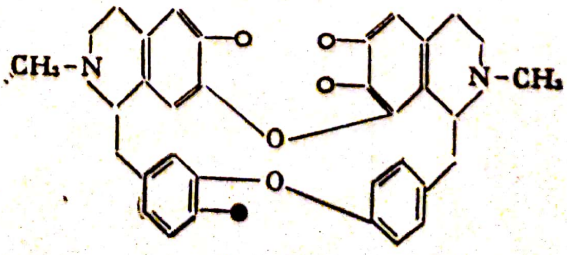
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izotetandrină | $C_{38}H_{42}O_6N_2$  |
| O-Metil-repandină | $C_{38}H_{42}O_6N_2$  |
| O-Metil-talicberină | $C_{38}H_{42}O_6N_2$  |
| Obamegină | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  |
| Oxiacantină | $C_{37}H_{40}O_6N_2$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 182 °C<br>$[\alpha]_D$ +146 °<br>(cloroform) | *Stephania cephalanta*, *Berberis japonica*, *Atherosperma moschatum* | H. Kondo și I. Keimatsu (1935); M. Tomita și colab. (1953); I. Bick și colab. (1956) |
| p.t. 211 °C<br>$[\alpha]_D$ −73°<br>(cloroform) | *Daphnandra dielsii*, *tenuipes* | I. Bick și colab. (1953) |
| p.t. 186—187 °C<br>$[\alpha]_D$ +266°<br>(cloroform) | *Thalictrum thunbergii* | E. Fujita și T. Tomimatsu (1959) |
| p.t. 164—166 °C<br>(aduct cu benzen)<br>$[\alpha]_D$ +99°<br>(metanol) | *Berberis tschonoskyana* | M. Tomita și T. Kugo (1959) |
| p.t. 216—217 °C<br>$[\alpha]_D$ +279°<br>(cloroform) | *Berberis vulgaris*, *aquifolium*, *floribunda* și alte specii de *Berberis*, *Mahonia acanthifolia*, *borealis*, *manipurensis* și alte specii de *Mahonia* | Polex (1836); C. Rüdel (1891); E. Späth și S. Pickel (1929); A. P. Orehov (1933); L. Beauquesne (1938); R. Chatterjee și colab. (1951); M. Tomita și colab. (1955) |

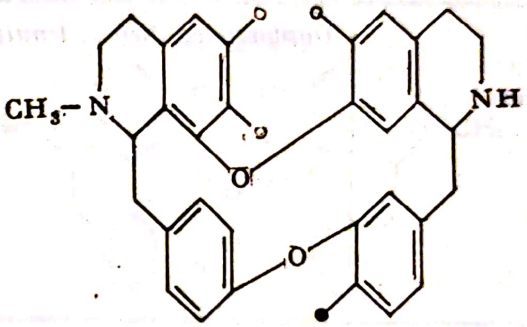
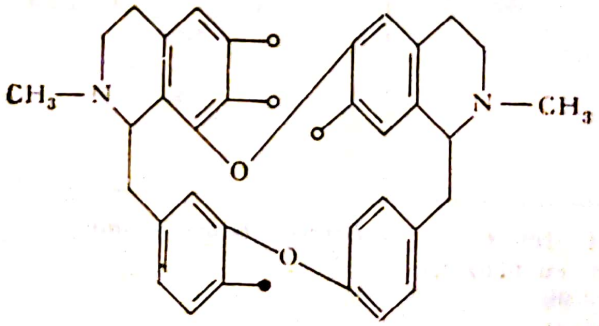
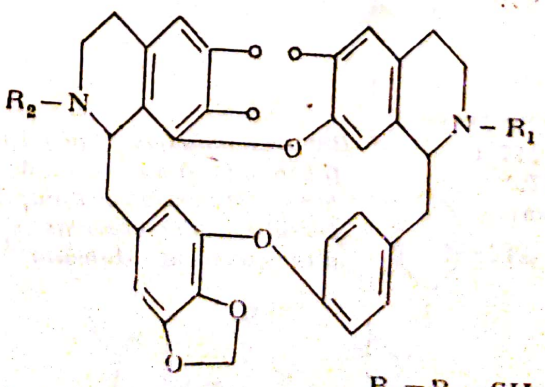
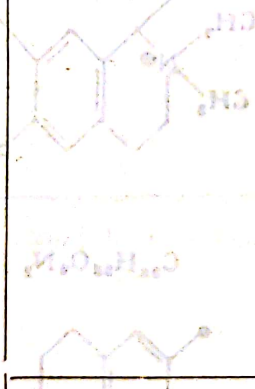
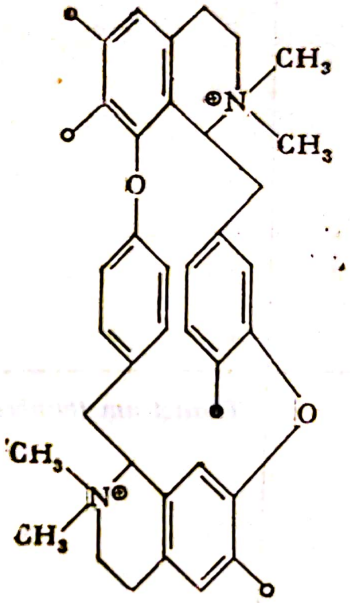
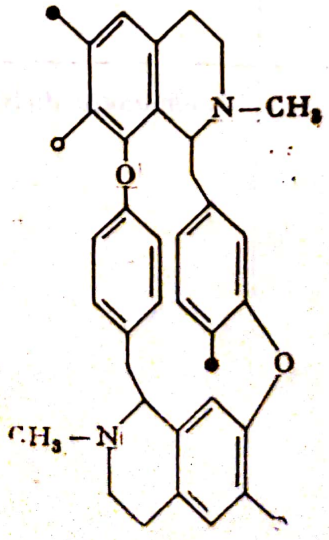
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Repandină | $C_{37}H_{40}O_6N_2$<br>stereoizomer al oxiacantinei |
| Repandinină<br>(±)-Tenuipină) | $C_{38}H_{40}O_7N_2$<br>vezi tenuipina |
| Sepeerină | $C_{38}H_{38}O_6N_2$<br>  |
| Talicberină | $C_{37}H_{40}O_6N_2$<br>  |
| (—)-Tenuipină | $C_{38}H_{40}O_7N_2$<br>  <br>$R_1=R_2=CH_3$ |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 255 °C (desc.) $[\alpha]_D$ −106° (cloroform) | *Daphnandra repandula* | I. R. C. Bick și T. G. Wahlley (1946); R. Bick și A. Todd (1948); M. Tomita și colab. (1955) |
| p.t. 243 °C | *Daphnandra dielsii, tenuipes* | I. Bick și colab. (1953) |
| p.t. 197—199 °C $[\alpha]_D$ +391° | *Cissampelos pareira, Nectandra rodiei* | K. Goto (1935); M. F. Grundon (1955); M. F. Grundon și J. E. B. M. Garvey (1960, 1962) |
| p.t. 161 °C $[\alpha]_D$ +231° (desc.) | *Thalictrum thunbergii*  | E. Fujita și T. Tomimatsu (1959) |
| p.t. 140—145 °C $[\alpha]_D$ −258° (cloroform) | *Daphnandra dielsii, tenuipes* | I. Bick și colab. (1953) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Tetrandrină | $C_{38}H_{42}O_6N_2$<br>vezi feantina ((−)-tetrandrina) |
| *Grupa condodendrinei*<br>Chondocurarină | $C_{39}H_{44}O_6N_2^{2\oplus}$<br>  |
| (+)-Chondocurină | $C_{38}H_{38}O_6N_2$<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 217 °C<br>$[\alpha]_D$ +285°<br>(cloroform) | *Stephania tetrandra*, „Hang-Tang-chi", „Shi, -Chan-chu", *Cyclea burmanini* | H. Kondo și K. Yano (1928); S. Kubota (1931); J. H. Chu (1939); G. Chaudhury și M. L. Dhar (1958); D. Kidd și J. Walker (1953) |
| p.t. 277—280 °C<br>(diiodură)<br>[α]+156°<br>(diiodură) | *Chondodendron tomentosum* | J. Dutcher (1951, 1952) |
| p.t. 232—234 °C<br>$[\alpha]_D$ +105°<br>(piridină) | *Chondodendron tomentosum* | O. Wintersteiner și J. D. Dutcher (1945); J. D. Dutcher (1946) |

Scanned with OKEN Scanner

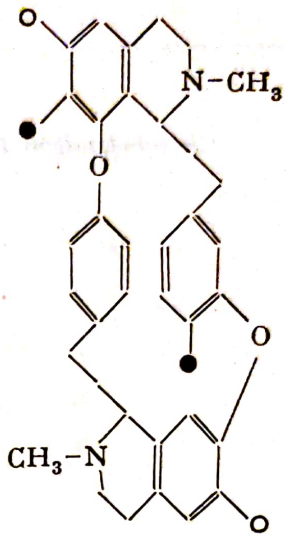
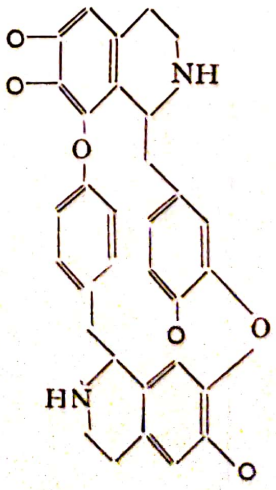
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Chondodendrină [(+)-Bebeerină, (+)-Curină] | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  |
| (−)-Chondodendrină [(−)-Bebeerină, (−)-Curină] | $C_{36}H_{38}O_6N_2$ |
| Chondrofolină | $C_{35}H_{36}O_6N_2$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 213 °C<br>$[\alpha]_D$ +331°<br>(piridina) | *Radix Pareirae bravae, Chondodendron microphyllum, candicans* | M. Scholtz (1906); H. King (1940) |
| p.t. 213 °C<br>$[\alpha]_D$ −331° | Curara, *Radix Pareirae bravae, Chondodendron platyphyllum, tomentosum, Cissampelos pareira, Pleogyne cunninghamii* | R. Boehm (1895, 1897); M. Scholtz (1896); H. King (1940); O. Wintersteiner şi J. Dutcher (1943); S. Bhattacharji şi colab. (1956) |
| p.t. 135 °C<br>(hidrat)<br>$[\alpha]_D$ −280,6°<br>(acid clorhidric) | *Chondodendron platyphyllum* | H. King (1940) |

Scanned with OKEN Scanner

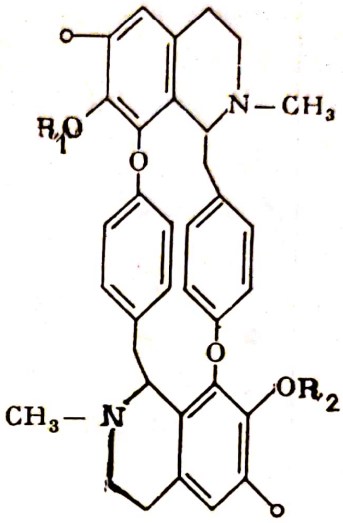
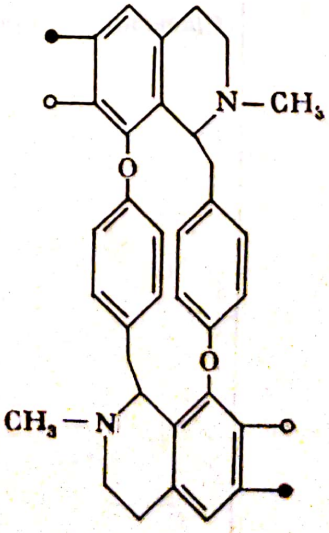
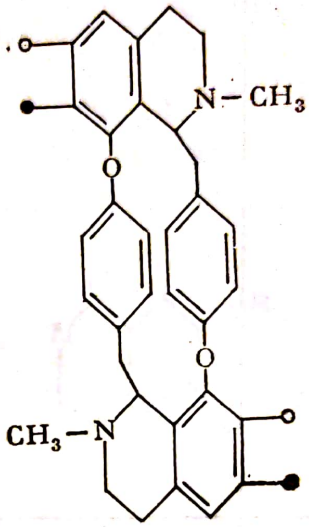
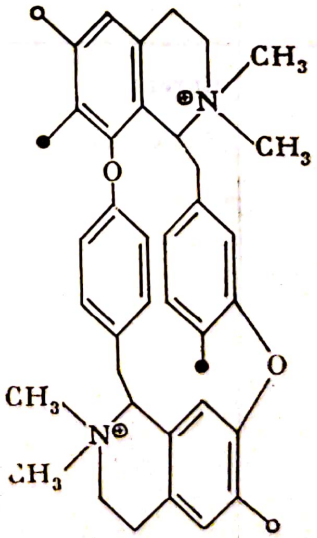
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izocondodendrină (Izobebeerină) | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  $R_1 = R_2 = H$ |
| O-Metil-izocondodendrină (cicleanină) | $C_{38}H_{42}O_6N_2$ vezi izocondodendrina $R_1 = R_2 = CH_3$ |
| Neoprotocuridină | $C_{36}H_{38}O_6N_2$  |

*Tabela 62 (continuare)*

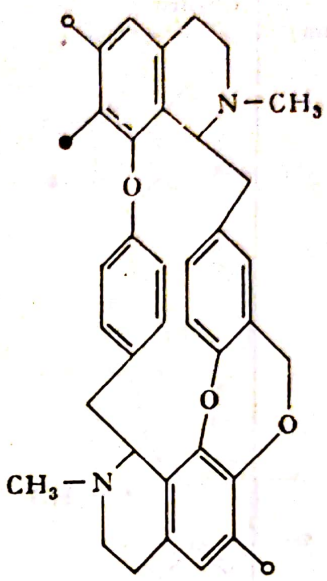
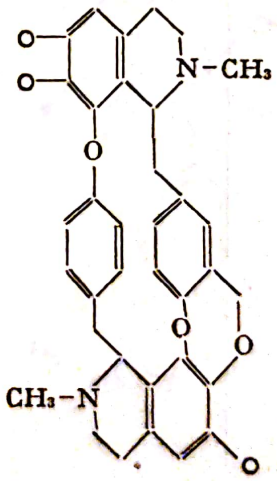
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 316 °C (desc.) $[\alpha]_D$ +47,7° (piridină) | *Radix Pareirae bravae, Chondodendron candicans, limacii folium, microphyllum, platyphyllum, tomentosum, Cissampelos insularis, pareira, Pleogyne cunninghamii* | F. Faltis și colab. (1912, 1932); N. King (1940); F. A. L. Anet și colab. (1950); M. Tomita și T. Kikuchi (1957); S. M. Kupchan și colab. (1960) |
| p.t. 273 °C $[\alpha]_D$ −30° (etanol) | *Chondodendron tomentosum, Cissampelos insularis, Stephania cephalantha, capitata.* | H. Kondo și colab. (1937); O. Wintersteiner și J. D. Dutcher (1943, 1946) |
| p.t. 232 °C | Curara | H. King (1937, 1940) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Norcicleanin | $C_{37}H_{40}O_6N_2$<br>vezi izocondodendrină $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ |
| Protocuridină | $C_{36}H_{38}O_6N_2$<br>  |
| (+)-Tubocurarină | $C_{38}H_{44}O_6N_2^{2\oplus}$<br>  |
| (−)-Tubocurarină | $C_{38}H_{44}O_6N_2^{2\oplus}$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 249—251 °C<br>$[\alpha]_D$ −27°<br>(metanol) | *Cissampelos insularis, Chondodendron tomentosum* | T. Kikuchi și K. Bessho (1958); I. Bick și P. Clezy (1960) |
| p.t. 295 °C<br>(aduct cu piridina)<br>$[\alpha]_D$ +8°<br>(clorhidratul) | Curara | R. Boehm (1895—1898); H. King (1940) |
| p.t. 274—275 °C<br>(diclorură)<br>$[\alpha]_D$ + 264,8°<br>(diclorură) | *Chondodendron tomentosum*, curara | R. Boehm (1895); N. King (1935); O. Wintersteiner și J. D. Dutcher (1943); V. G. Voronin și colab. (1958) |
| p.t. 274—275 °C<br>(diclorură)<br>$[\alpha]_D$ −215 °<br>(diclorură) | *Chondodendron tomentosum* | H. King (1946) |

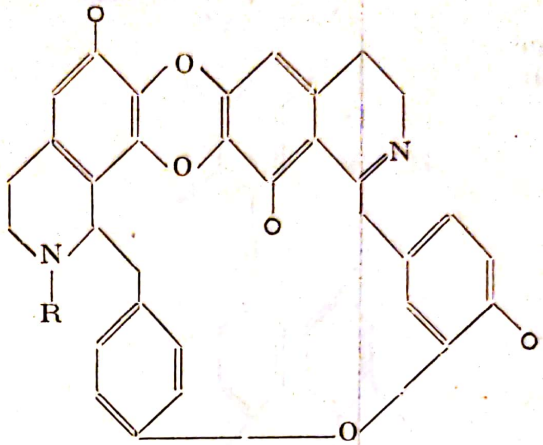
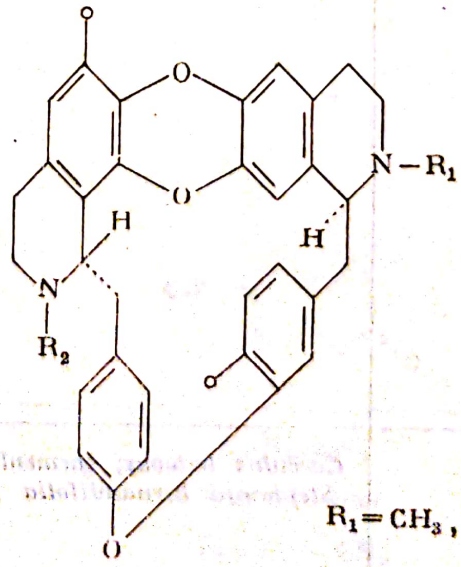
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Grupa menisarinei*<br>Insulanolină | $C_{37}H_{38}O_6N_2$<br>  |
| Insularină | $C_{38}H_{40}O_6N_2$<br>  |
| Izotrilobină<br>(Homotrilobină) | $C_{36}H_{36}O_5N_2$<br>vezi trilobina<br>$R_1=R_2=CH_3$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

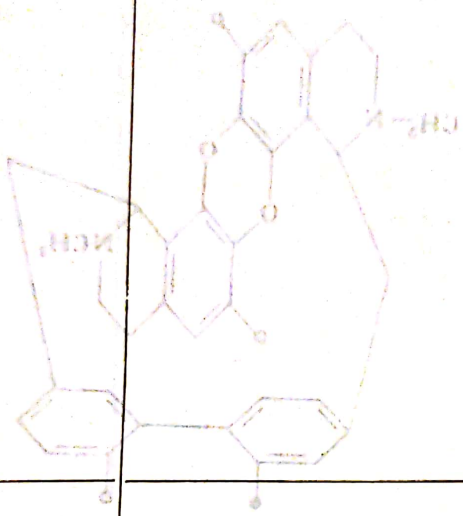
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 195 °C (hidrat) $[\alpha]_D$ +49° (metanol) | *Cissampelos insularis* | T. Kikuchi şi K. Bessho (1958) |
| p.t. 160 °C $[\alpha]_D$ +27,9° (cloroform) | *Cissampelos insularis, ochiaiana, Stephania japonica* | H. Kondo şi colab. (1927); M. Tomita şi S. Uyeo (1943); M. Satomi (1955); T. Kikuchi şi K. Bessho (1958) |
| p.t. 215 °C $[\alpha]_D$ +312° (cloroform) | *Cocculus trilobus, sarmentosus, Stephania hernandifolia* | H. Kondo şi Nakazato (1926); H. Kondo şi M. Tomita (1928); M. Tomita şi S. Ueda (1959) |

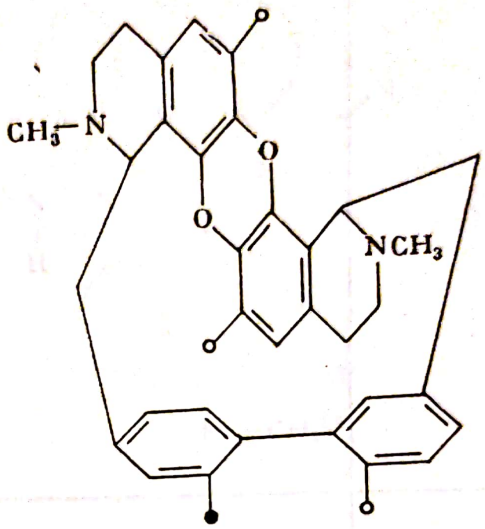
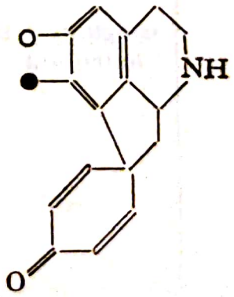
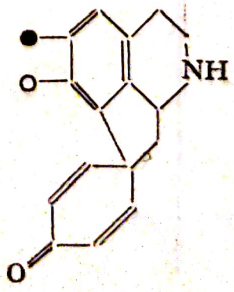
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Menisarină | $C_{36}H_{34}O_6N_2$  $R = CH_3$ |
| Normenisarină | $C_{35}H_{32}O_6N_2$ vezi menisarina $R = H$ |
| Trilobină | $C_{35}H_{34}O_5N_2$  $R_1 = CH_3$ , $R_2 = H$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 203 °C<br>$[\alpha]_D$ +149,4°<br>(cloroform) | *Cocculus sarmentosus*<br>  | H. Kondo (1924); I. Bick și A. R. Todd (1950) |
| p.t. 223° C<br>$[\alpha]_D$ +190,3°<br>(cloroform) | *Cocculus trilobus* | H. Kondo (1924); I.R.C. Bick și A.R. Todd (1950) |
| p.t. 235 °C<br>$[\alpha]_D$ +308°<br>(cloroform) | *Cocculus trilobus, sarmentosus, laurifolius*<br> | H. Kondo (1924); H. Kondo și M. Tomita (1927); M. Tomita și F. Kusuda (1953); M. Tomita și Y. Inubushi (1955); Y. Inubushi și K. Nomura (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Grupa tiliacorinei*<br>Tiliacorină | $C_{37}H_{36}O_6N_2$<br>  |
| *Tipul crotonosinei*<br>Crotonosină | $C_{17}H_{17}O_3N$<br>  <br>sau<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 271—272 °C<br>$[\alpha]_D$ +133°<br>(acid clorhidric 0,5 N) | *Tiliacora racemosa* | L. van Ittalie şi A. Stenhauer (1922); K. V. I. Rao şi L. R. Row (1957); B. Anjaneyulu şi colab. (1959) |
| p.t. > 300°C<br>$[\alpha]_D$ +180°<br>(metanol) | *Croton linearis* | L. J. Haynes şi K. L. Stuart (1963); L. J. Haynes şi colab. (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

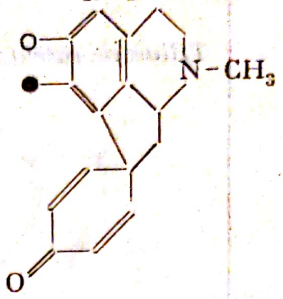
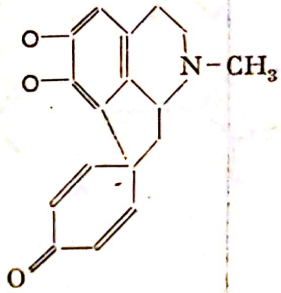
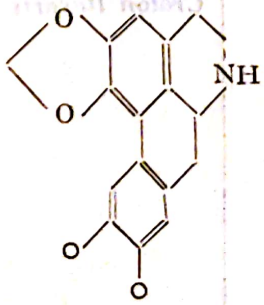
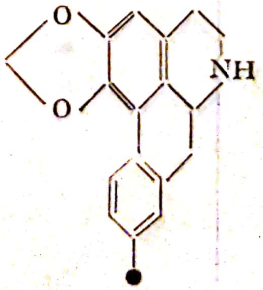
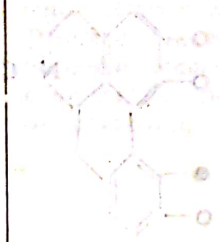
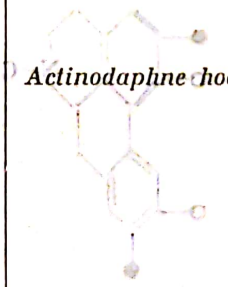
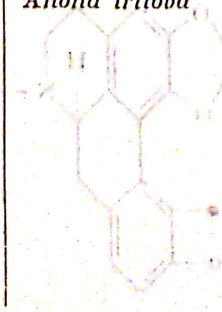
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Glaziovină | $C_{18}H_{19}O_3N$  |
| (+)-Pronuciferină | $C_{19}H_{21}O_3N$  |
| *Tipul aporfinic* | |
| Actinodafnină | $C_{18}H_{17}O_4N$  |
| Anolobină | $C_{17}H_{15}O_3N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 235—237 °C (desc.) $[\alpha]_D$+7° (cloroform) | *Ocotea glaziovii* | B. Gilbert și colab. (1964) |
| p.t. 127—129 °C $[\alpha]_D$ +99° (cloroform) | *Nelumbo nucifera*  | K. Bernauer (1963, 1964) |
| p.t. 210—211 °C $[\alpha]_D$+32,77° (etanol) | *Actinodaphne hookeri*  | S. Krishna și T. P. Ghose (1932) M. Tomita și I. Kikkawa (1957) |
| p.t. 262 °C $[\alpha]_D$—22,5° (cloroform-etanol 1 : 1) | *Anona triloba*  | R. H. F. Manske (1938) |

Scanned with OKEN Scanner

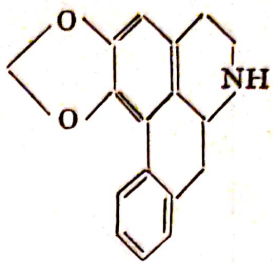
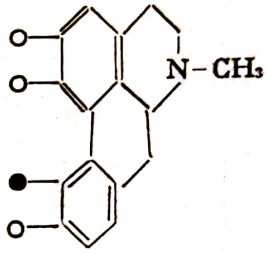
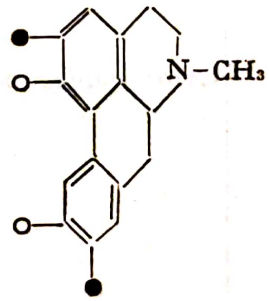
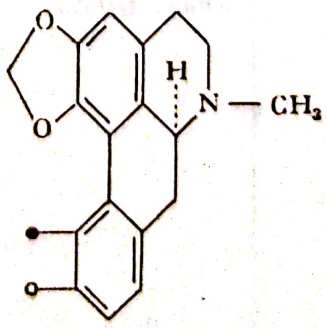
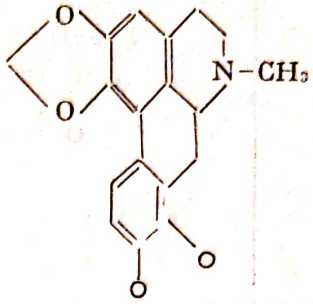
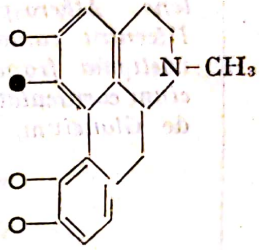
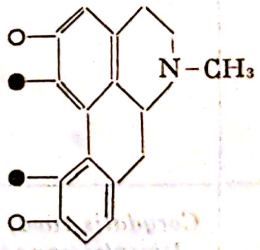
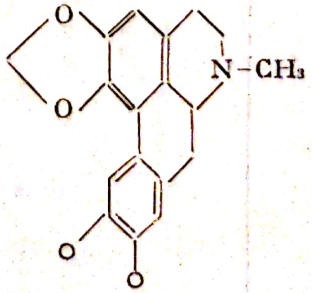
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Anonainã | $C_{17}H_{15}O_2N$  |
| Artabotrinã (Izocoridinã, Luteanină) | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| Boldinã | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| Bulbocapninã | $C_{19}H_{19}O_4N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

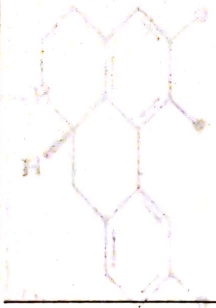
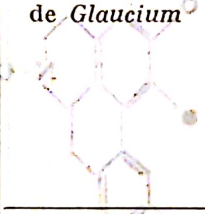
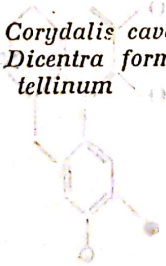
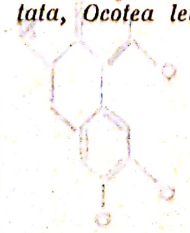
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 122—123 °C<br>$[\alpha]_D$ −52°<br>(cloroform) | *Anona squamosa, reticulata* | N. Trimurti (1924); A. C. Santos (1931) |
| p.t. 185—186 °C<br>$[\alpha]_D$+194,8°<br>(cloroform) | *Corydalis lutea*, şi alte specii de *Corydalis, Artabotrys suaveolens, Atherosperma moscatum, Dicentra canadensis, Dicranostigma francheteanum, Glaucium corniculatum* şi alte specii de *Glaucium, Peumus boldus* | Yo-Go (1929); A. Santos şi F. R. Reyes (1933); R. H. F. Manske (1939, 1943, 1954); G. Barger şi L. Sargent (1939); E. Schlittler şi H. Huber (1952) |
| p.t. 161—163 °C<br>(crist. cu cloroform)<br>$[\alpha]_D$+72,6°<br>(cloroform + etanol) | *Boldea fragrans Neolitsea* (*Laurus*) *sericeae* | E. Bourgoin şi C. Verne (1872); E. Späth şi K. Tharrer (1933); E. Schleittler (1933); T. Nakasato şi S. Nomura (1957) |
| p.t. 199—200 °C<br>$[\alpha]_D$ +237°<br>(cloroform) | *Corydalis cava, solida, decubens, Dicentre canadensis* | M. Freund şi W. Joesphi (1893); J. Gadamer (1911); R. H. F. Manske (1932); H. Corrodi şi E. Hardegger (1956) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Crebanină | $C_{20}H_{21}O_4N$  |
| (+)-Coridină | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| (−)-Coridină | $C_{20}H_{23}O_4N$ |
| Corituberină | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| Dicentrină (Eximină) | $C_{20}H_{21}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 126 °C<br>$[\alpha]_D$ −56°<br>(cloroform) | *Stephania sasakii, capitata*<br>  | M. Tomita (1939); M. Tomita și H. Shirai (1942, 1943); M. Tomita și K. Hirai (1958); T. R. Govindachari și colab. (1958) |
| p.t. 150—151 °C<br>$[\alpha]_D$ +204°<br>(cloroform) | *Corydalis cava, Dicentra canadensis, oregona, eximia, Glaucium fimbrilligerum* și alte specii de *Glaucium*<br>  | W. Merck (1892); E. Späth și Fr. Berger (1931); R.H.F. Manske (1933, 1934); R. A. Konovalova și colab. (1939); T. F. Platonova și colab. (1956); J. Slavik (1960) |
| p.t. 149 °C<br>$[\alpha]_D$ −205 °<br>(cloroform) | *Corydalis ternata*<br> | Yo-Go (1929) |
| p.t. 243—244 °C<br>(cu 5 $H_2O$)<br>$[\alpha]_D$ +282°<br>(etanol) | *Corydalis cava (tuberosa), nobilis, Dicentra formosa, Glaucium vitellinum*<br>  | I. I. Dobbie și A. Lauder (1893); J. Gadamer (1911); R. H. F. Manske (1934, 1940); J. Slavik (1959) |
| p.t. 168—169 °C<br>$[\alpha]_D$ +64°<br>(cloroform) | *Dicentra formosa, pusilla, eximia, oregona, Stephania capitata, Ocotea leucoxylon*<br>  | G. Heyl (1903); Y. Asahina (1909); R. D. Haworth și colab. (1926); R. H. F. Manske (1933, 1934); M. Tomita și H. Shirai (1942); S. Goodwin și colab. (1958, 1960) |

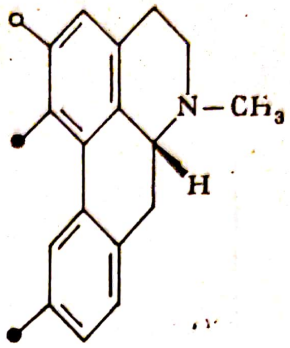
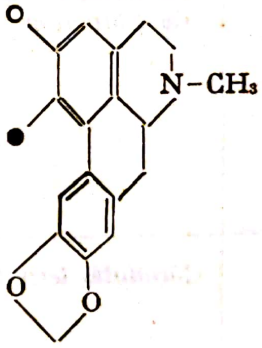
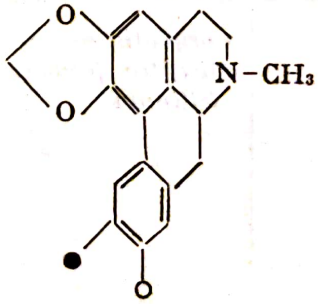
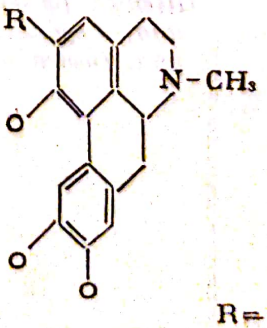
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-3,5-Dihidroxi-6-metoxi-aporfină | $C_{18}H_{19}O_3N$  |
| Domesticină | $C_{19}H_{19}O_4N$  |
| Fanostenină | $C_{19}H_{19}O_4N$  |
| Glaucentrină (Alcaloid δ) | $C_{20}H_{23}O_4N$  R = OH |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 149—152 °C (desc.) (monohidrat) $[\alpha]_D$ −35° (cloroform) | *Ocotea glaziovii* | B. Gilbert şi colab. (1964) |
| p.t. 115—117 °C $[\alpha]_D$ +60,5° | *Nandina domestica* | Z. Kitasato (1926); S. Osada (1928) |
| p.t. 210 °C $[\alpha]_D$ −37° (cloroform) | *Stephania sasakii, capitata* | M. Tomita (1939); M. Tomita şi H. Shirai (1942, 1943); M. Tomita şi I. Kikkawa (1957) |
| p.t. 148 °C | *Dicentra eximia, formosa, oregona* | R. H. F. Manske (1933, 1934); R. H. F. Manske şi colab. (1951) |

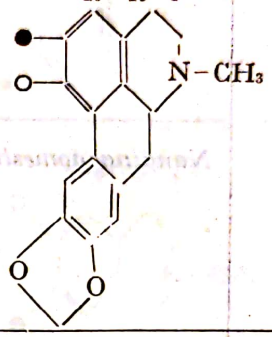
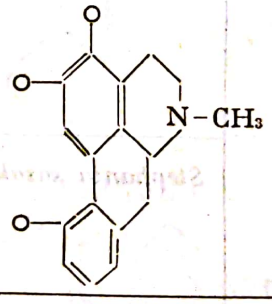
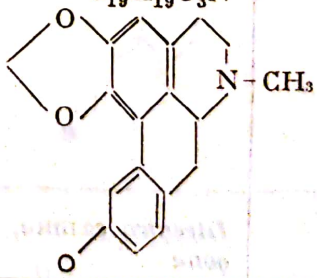
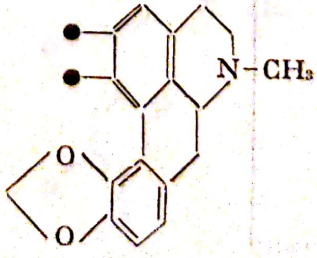
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Glaucină | $C_{21}H_{25}O_4N$ vezi glaucentrina R = $OCH_3$ |
| (−)-Glaucină | $C_{21}H_{25}O_4N$ |
| Izodomesticină | $C_{19}H_{19}O_4N$  |
| Izotebaină | $C_{19}H_{21}O_3N$  |
| Laurelină | $C_{19}H_{19}O_3N$  |
| Laurepuchină | $C_{18}H_{17}O_4N$  |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 119—120°C<br>$[\alpha]_D$ +113°<br>(etanol) | *Glaucium luteum, serpieri, Dicentra eximia, oregona, Corydalis cava, Thalictrum minus* | Probst (1839); R. Fischer (1901); J. Gadamer (1911); R. H. F. Manske (1933, 1934, 1942); S. Iu. Iunusov şi N. N. Progressov (1952) |
| p.t. 119—120°C<br>$[\alpha]_D$ —113°<br>(etanol) | *Corydalis ternata* | Yo-Go (1930) |
| p.t. 85°C | *Nandina domestica* | Z. Kitasato (1926) |
| p.t. 203—204°C<br>$[\alpha]_D$+285,1°<br>(etanol) | *Papaver orientale, brachteatum* | J. Gadamer şi W. Klee (1911); W. Klee (1914); R. A. Konovalova şi colab. (1938); V. V. Kiselev şi R. A. Konovalova (1952); K. W. Bentley şi S. Dyke (1956, 1957) |
| p.t. 97° sau 114°C<br>$[\alpha]_D$ —98,5°<br>(etanol) | *Laurelia novae zelandiae* | B. Cr. Aston (1910) |
| p.t. 230—231°C<br>$[\alpha]_D$ —222°<br>(cloroform) | *Laurelia novae zelandiae* | G. Barger şi A. Girardet (1931) |

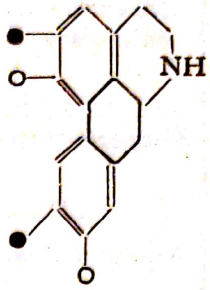
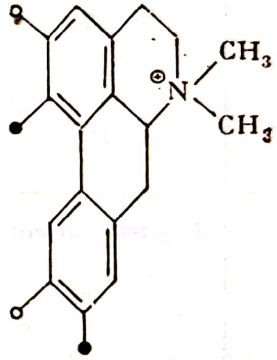
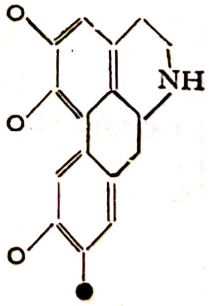
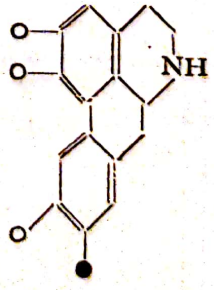
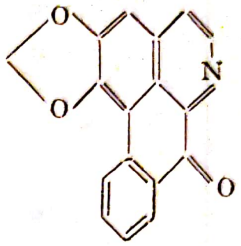
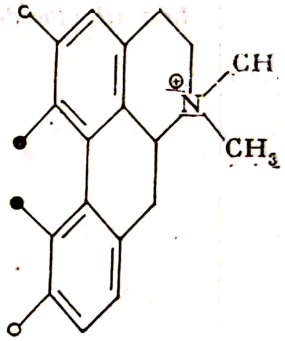
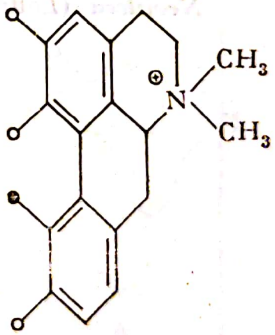
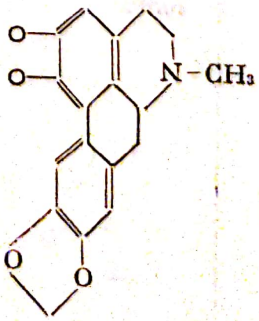
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Laureliptină | $C_{18}H_{18}O_4N$  |
| Laurifolină | $C_{20}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| Laurolitsină | $C_{18}H_{19}O_4N$  |
| Laurotetanină | $C_{19}H_{21}O_4N$  |

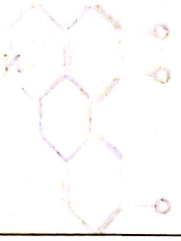
*Tabela 62 (continuare)*

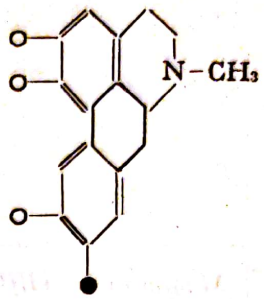
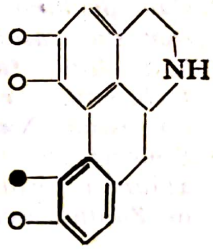
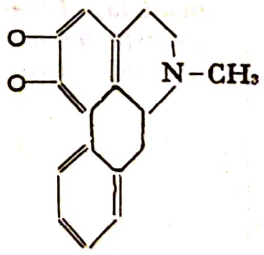
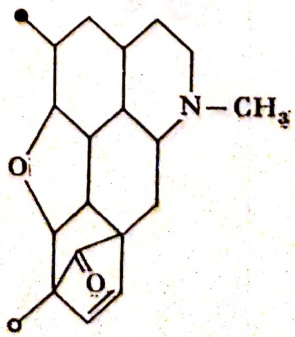
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 191 °C<br>$[\alpha]_D$ +47°<br>(etanol) | *Beilschmiedia eliptica* | P. S. Clezy şi colab. (1963) |
| p.t. 253 °C<br>(clorură)<br>$[\alpha]_D$ +26°<br>(clorură) | *Cocculus laurifolius, Zanthoxylum ailanthoides* | M. Tomita şi F. Kusuda (1953); M. Tomita şi H. Ishii (1958) |
| p.t. 138—139 °C<br>$[\alpha]_D$ +102°<br>(etanol) | *Neolitsea (Laurus) sericea* | T. Nakasato şi S. Nomura (1959) |
| p.t. 125 °C<br>$[\alpha]_D$ +98,5°<br>(etanol) | *Listea citrata, cubeba, chrysocoma* | M. Greshoff (1890); K. Gorter (1921); E. Späth şi F. Strauhal (1928); I. Kikkawa ( |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Liriodenină | $C_{17}H_9O_3N$  |
| Magnoflorină | $C_{20}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| Menisperină | $C_{21}H_{26}O_4N^{\oplus}$  |
| Metil eterul domesticinei (Nantenină, Domestină) | $C_{20}H_{21}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 282 °C | *Liriodendron tulipifera*  | M. A. Buchanan și E. E. Dickey (1960); W. I. Taylor (1961) |
| p.t. 240—249 °C (iodură) $[\alpha]_D$ −214° (metanol) | *Magnolia grandiflora* și alte specii de *Magnolia*, *Aristolochia clemantis* și alte specii de *Aristolochia*, *Berberis thunbergii* (*vulgaris*) și alte specii de *Berberis*, *Caulophyllum robustum*, *Cissampelos insularis*, *Cocculus laurifolius*, *Coptis japonica*, *Epimedium cremeum*, *Michelia fuscata*, *Nandina domestica*, *Sinomenium acutum*, *Zanthoxylum piperitum*, și alte specii de *Zanthoxylum* | T. Nakano (1954, 1956); M. Tomita și T. Kugo (1956, 1957); M. Pailer și G. Pruckmayr (1959) |
| p.t. 225 °C (iodură) $[\alpha]_D$ +139° (metanol) (iodură) | *Zanthoxylum brachyacanthum*, *veneficum*, *coco*, *Cryptocarya angulata*, *Legnephora moorei*, *Menispermum dauricum*, *Nandina domestica* | J. Cannon și colab. (1953); J. Comin și V. Deulofeu (1954); M. Tomita și T. Kikuchi (1955) |
| p.t. 138—139°C $[\alpha]_D$ +99,8° | *Nandina domestica* | H. Maniva și colab. (1926); Z. Kitasato (1927); F. Faltis și E. Adler (1951) |

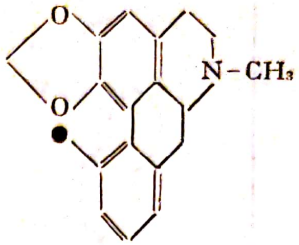
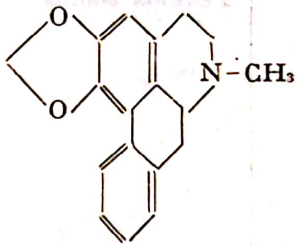
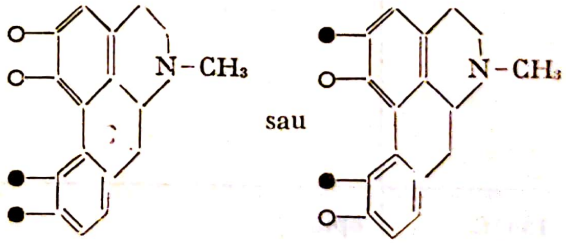
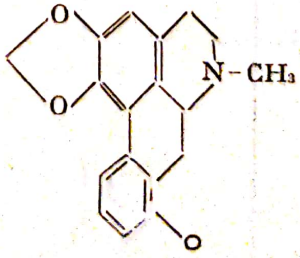
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N-Metil-laurotetanină | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| Norizocoridină | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| Nuciferină | $C_{19}H_{21}O_2N$  |
| Porfiroxină | $C_{19}H_{25}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

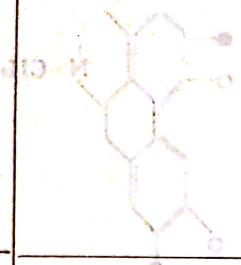
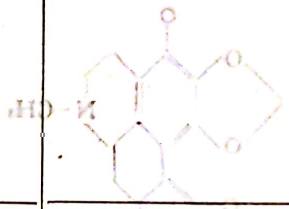
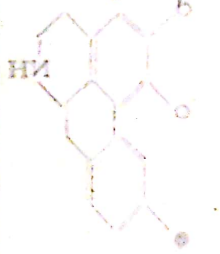
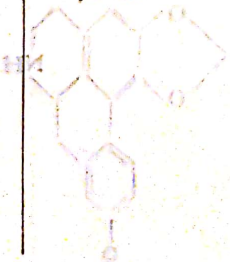
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.$f_{0.01}$ 205—215 °C<br>$[\alpha]_D$ +73°<br>(etanol)<br>(bromhidrat) | *Litsea citrata, Peumus boldus* | E. Späth și E. E. Suomien (1933); A. Rüegger (1959) |
| p.t. 203—205 °C<br>(bromhidrat)<br>$[\alpha]_D$ +158°<br>etanol<br>(bromhidrat) | *Peumus boldus* | A. Rüegger (1959) |
| p.t. 165,5 °C<br>$[\alpha]_D$—157,5°<br>(etanol) | *Nelumbo nucifera* | H. R. Arthur și H. T. Cheung (1959) |
| p.t. 134—135 °C<br>$[\alpha]_D$—139,9°<br>(cloroform) | opiu | Merck (1837); I. Nath Raksith (1919, 1926) |

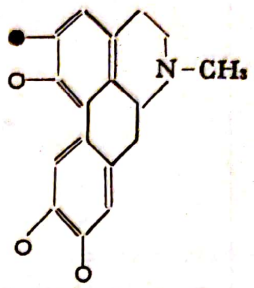
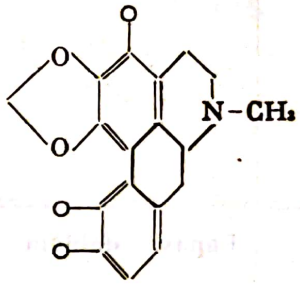
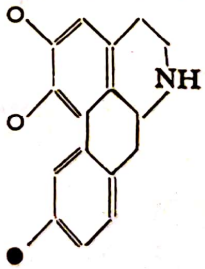
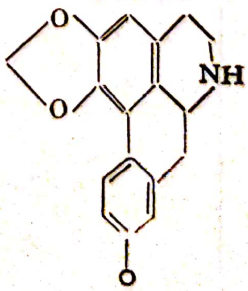
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Pucateină | $C_{18}H_{17}O_3N$  |
| (−)-Remerină | $C_{18}H_{17}O_2N$  |
| (+)-Remerină (Aporheină) | $C_{18}H_{16}O_2N$ |
| Suaveolină | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| Stefanină | $C_{19}H_{19}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62* (*continuare*)

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 200 °C<br>$[\alpha]_D$ −220°<br>(etanol) | *Laurelia novae zelandiae*<br>  | B. C. Aston (1910); G. Barger și A. Giradet (1931) |
| p.t. 102—103 °C<br>$[\alpha]_D$ −77,18°<br>(etanol) | *Roemeria refracta, Cryptocarya angulata, Neolitsea sericea*<br>  | R. A. Konovalova și colab. (1938); R. G. Cooke și H. F. Haynes (1954); T. Nakasato și S. Nomura (1958, 1959) |
| p.t. 88—89 °C<br>$[\alpha]_D$ +75,19°<br>(etanol) | Papaver dubium | V. Pavesi (1905); J. Slavik (1963) |
| p.t. 232 °C<br>$[\alpha]_D$+164°<br>(cloroform) | *Artabotrys suaveolens*<br>  | G. Barger și L. J. Sargent (1939); E. Schlittler și H. U. Huber (1952). |
| p.t. 159 °C<br>$[\alpha]_D$ −91,5°<br>(cloroform) | *Stephania japonica, capitata*<br>  | H. Kondo (1929, 1938); H. Shirai și N. Oda (1956); M. Tomita și H. Shirai (1942) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Talicmidină | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| Talicmină | $C_{21}H_{23}O_5N$  |
| Tuduranină | $C_{18}H_{19}O_3N$  |
| Xilopină (O-Metil-anolobină) | $C_{18}H_{17}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 192—193 °C<br>$[\alpha]_D$ —84,5°<br>(etanol) | *Thalictrum minus* | S. Iu. Iunusov și N. N. Progressov (1950, 1952) |
| p.t. 137—138 °C<br>$[\alpha]_D$ +255,3°<br>(etanol) | *Thalictrum minus* | S. Iu. Iunusov și N. N. Progressov (1950, 1952) |
| p.t. 125 °C sau 204 °C<br>$[\alpha]_D$ —127°<br>(etanol) | *Sinomenium acutum* | K. Goto (1935) |
| p.t. 78—102 °C<br>p.t. 213—214 °<br>(acetilderivat) | *Xylopia discreta* | E. N. Parabirsing (1952); J. Schmutz (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

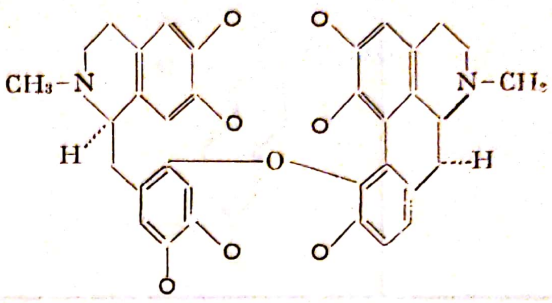
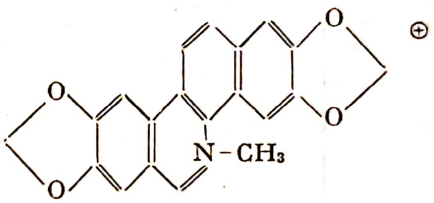
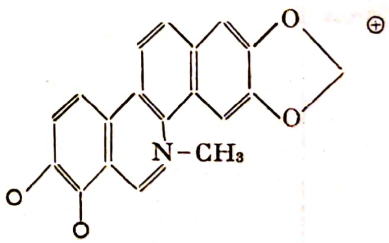
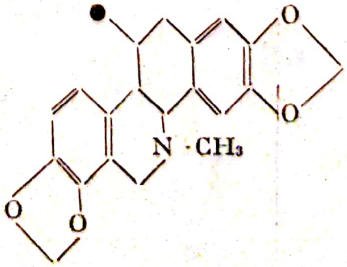
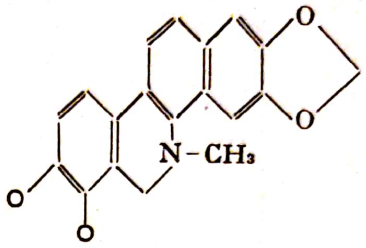
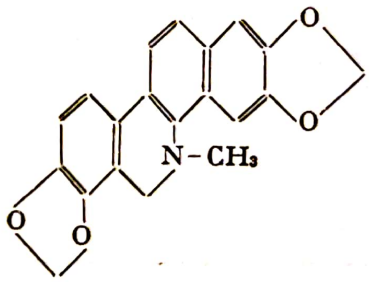
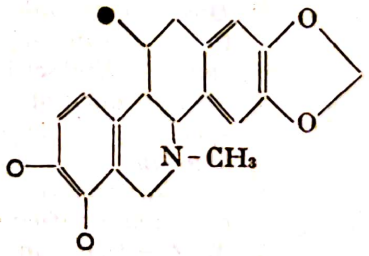
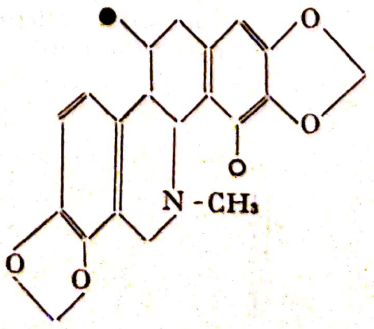
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul talicarpinei*<br>Talicarpină | $C_{41}H_{41}O_8N_2$<br>  |
| *Tipul benzo-fenantridinic*<br>Avicină | $C_{20}H_{14}O_4N^{\oplus}$<br>  |
| Cheleritrină (Todalină, Alcaloid P61) | $C_{21}H_{18}O_4N^{\oplus}$<br>  |
| (+)-Chelidonină (Stiloforină) | $C_{20}H_{19}O_5N$<br>  |

*Tabela 62 (continuare)*

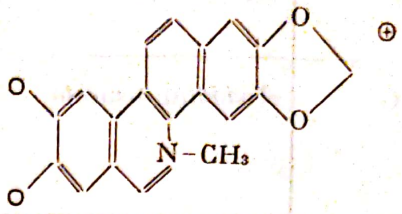
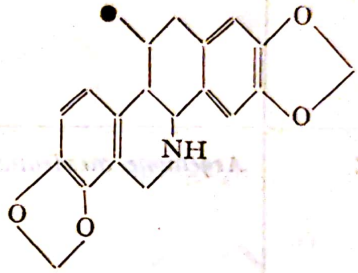
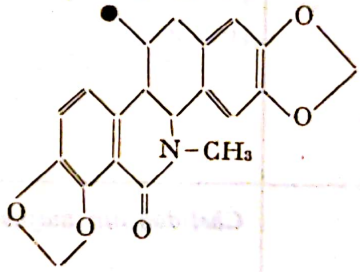
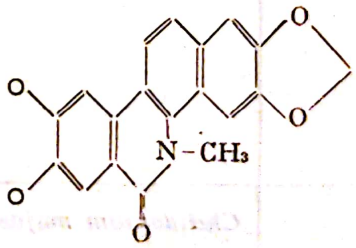
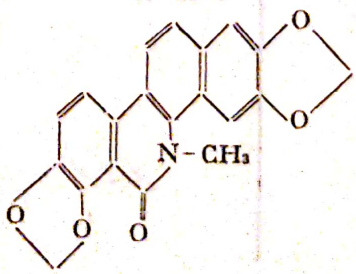
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 160—161 °C<br>$[\alpha]_D$ +89° | *Thalictrum dasycarpum* | S. M. Kupchan şi colab. (1963)<br>S. M. Kupchan şi N. Yokoyama (1964) |
| | *Zanthoxylum avicennae* | H. R. Arthur şi colab. (1959) |
| p.t. 207 °C | *Chelidonium majus, Argemone mexicana, alba, Bocconia cordata* şi alte specii de *Bocconia, Dicentra spectabilis, Dicranostigma, franchetianum, lactucoides, Eschscholtzia californica, Glaucium flavum* şi alte specii de *Glaucium, Hypecoum trilobum, Sanguinaria canadensis, Toddalia aculeata, Zanthoxylum veneficum* şi alte specii de *Zanthoxylum* | A. H. Probst (1839); E. Späth şi F. Kuffner (1931); R. A. Konovalova şi colab. (1939); R. Manske (1943); J. Slavík (1959, 1960) |
| p.t. 136 °C (anh.)<br>$[\alpha]_D$ +115,4° (etanol) | *Chelidonium majus, Stylophorum diphyllum, Dicranostigma franchetianum* | Godefroy (1824); F. Selle (1890); T. v. Bruchhausen şi H. W. Bersch (1930, 1931); E. Späth şi F. Kuffner (1931); R. Manske (1942) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-Chelidonină | $C_{20}H_{19}O_5N$ |
| Dihidro-cheleritrină | $C_{21}H_{19}O_4N$  |
| Dihidro-sanguinarină | $C_{20}H_{15}O_4N$  |
| Homochelidonină (α-Homochelidonină) | $C_{21}H_{23}O_5N$  |
| Metoxi-chelidonină | $C_{21}H_{21}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 136 °C<br>$[\alpha]_D$ −115,40°<br>(etanol) | *Glaucium corniculatum, flavum* | J. Slavík şi L. Slavíková (1957, 1959); J. Slavík (1959, 1960) |
| p.t. 166—167 °C | *Toddalia aculeata* | T. R. Govindachari [citat de R. Manske (1960)] |
| p.t. 190—191 °C | *Argemone mexicana* | S. N. Sarkar (1948) |
| p.t. 182 °C<br>$[\alpha]_D$ +118°<br>(etanol) | *Chelidonium majus* | E. Schmidt şi F. Selle (1890); E. Späth şi F. Kuffner (1931) |
| p.t. 221 °C<br>$[\alpha]_D$ +115,8°<br>(cloroform) | *Chelidonium majus* | J. Gadamer şi K. Winterfeld (1924) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Nitidină | $C_{21}H_{18}O_4N^{\oplus}$  |
| (−)-Norchelidonină | $C_{19}H_{17}O_5N$  |
| Oxichelidonină | $C_{20}H_{17}O_6N$  |
| Oxinitidină | $C_{21}H_{17}O_5N$  |
| Oxisanguinarină | $C_{20}H_{13}O_5N$  |

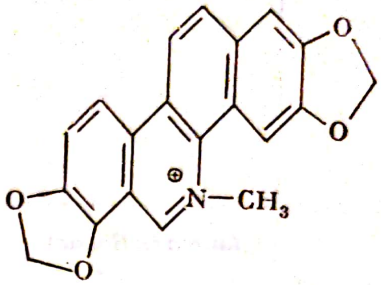
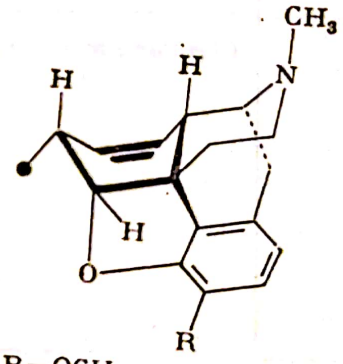
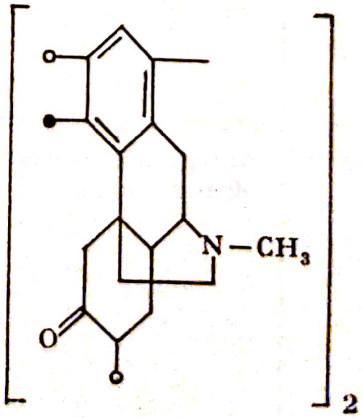
Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 285—286 °C (clorură) | *Zanthoxylum nitidum* | H. R. Arthur și colab. (1958, 1959) |
| p.t. 199 °C $[\alpha]_D$—112° (etanol) | *Glaucium flavum* | J. Slavík și L. Slavíková (1959); J. Slavík (1956, 1960) |
| p.t. >285 °C $[\alpha]_D$+102,5° (cloroform + etanol) | *Chelidonium majus* | J. Gadamer și M. Theissen (1924) |
| p.t. 284—285 °C | *Zanthoxylum nitidum* | H. R. Arthur și colab. (1958, 1959) |
| p.t. 360—361°C | *Sanguinaria canadensis, Chelidonium majus* | E. Späth și colab. (1937); F. Schlemmer și A. Gempp (1939); J. Slavík (1955) |



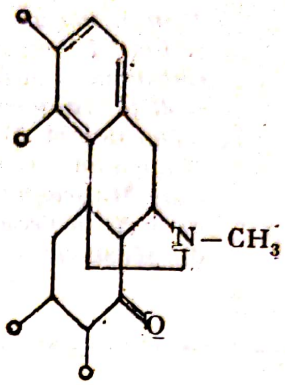
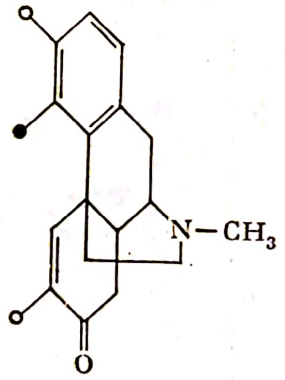
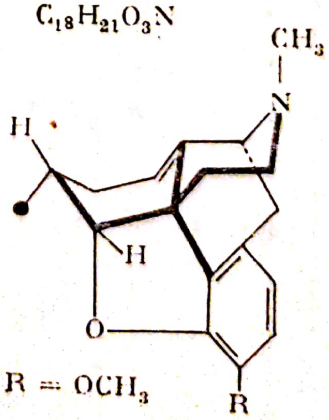
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Sanguinarină | $C_{20}H_{14}O_4N^{\oplus}$  |
| *Tipul N-metil-morfinanic* | |
| Codeină | $C_{18}H_{21}O_3N$  $R=OCH_3$ |
| Disinomenină (Dehidrosinomenină) | $C_{38}H_{44}O_8N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 266—267 °C (hidroxid) | *Sanguinaria canadensis*, *Argemone mexicana*, *alba*, *Chelidonium majus*, *Dicentra spectabilis*, *Dicranostigma franchetianum*, *lactucoides*, *Eschscholtzia californica*, *Glaucium corniculatum*, și alte specii de *Glaucium*, *Hippecoum trilobum*, *Macleaya microcarpa*, *Meconopsis aculeata*, și alte specii de *Meconopsis* | Dana (1829); R. Fischer (1901); J. Gadamer și A. Stichel (1924); R. A. Konovalova și colab. (1939); S. N. Sarkar (1948); J. Slavík (1956) |
| p.t. 155 °C $[\alpha]_D$ −134° (etanol) | *Papaver somniferum*, *setigerum* | Robiquet (1833); Gerhardt (1842); H. Asahina și colab. (1957) |
| p.t. 222 °C (desc.) $[\alpha]_D$ +148,9° | *Sinomenium acutum* | K. Goto (1923); K. Goto și Z. Kitasato (1930); K. Goto și colab. (1954); K. Goto și I. Yamamoto (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hasubanonină | $C_{21}H_{27}O_5N$  |
| Izosinomenină | $C_{19}H_{23}O_4N$  |
| Morfină | $C_{17}H_{19}O_3N$<br>vezi codeina<br>R = OH |
| Neopină (β-Codeină) | $C_{18}H_{21}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 116—117 °C<br>$[\alpha]_D$ —219°<br>(etanol) | *Stephania japonica* | H. Kondo şi colab. (1951); H. Kondo şi M. Satomi (1957) |
| p.t. 210—211°C<br>$[\alpha]_D$ +54°<br>(etanol) | *Sinomenium acutum* | Y. Sasaki şi S. Ueda (1958) |
| p.t. 253°—254°C<br>(anh.)<br>$[\alpha]_D$ —131°<br>(metanol) | *Papaver somniferum, setigerum* | W. Sertürner (1817); R. Robinson (1925); M. Gates şi G. Tschudi (1951, 1956); C. G. Farmilo şi colab. (1953) |
| p.t. 127 °C<br>$[\alpha]_D$ —28,10°<br>(cloroform) | *Papaver somniferum* | I. I. Dobbie şi A. Lauder (1911); C. F. v. Duin şi colab. (1926); D. H. Barton şi colab. (1956, 1957) |

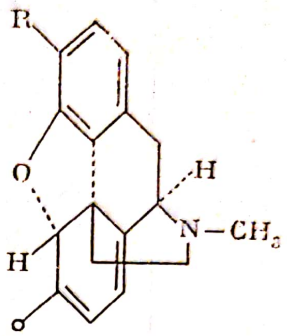
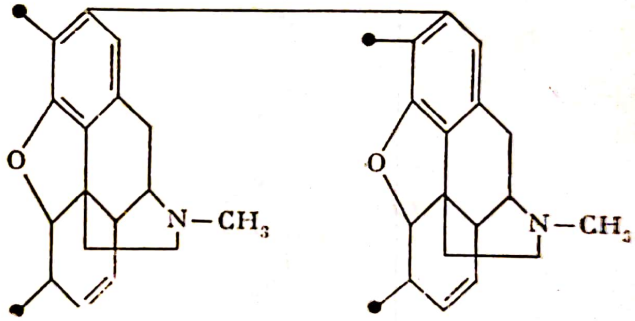
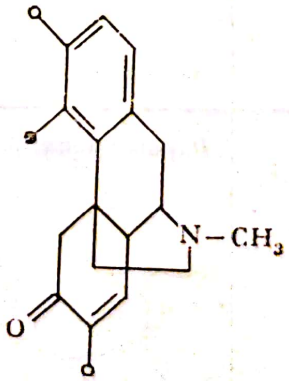
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Oripavină | $C_{18}H_{19}O_3N$<br>  <br>$R = OH$ |
| Pseudomorfină | $C_{34}H_{36}O_6N_2$<br>  |
| Sinomenină (Cucolină) | $C_{19}H_{23}O_4N$<br>  |
| Tebainã (Paramorfină) | $C_{19}H_{21}O_3N$<br>vezi oripavina<br>$R = OCH_3$ |

*Tabela 62 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 201—202 °C<br>$[\alpha]_D$ —212,4°<br>(cloroform) | *Papaver orientale, bracteatum* | R. A. Konovalova şi colab. (1937, 1949); V. V. Kiselev şi R. A. Konovalova (1948) |
| p.t. ~327 °C<br>(desc.)<br>$[\alpha]_D$ —2,16°<br>(clorhidrat) | opiu | J. Pelletier (1835); K. W. Bentley şi S. F. Dyke (1957, 1959) |
| p.t. 161 °C<br>$[\alpha]_D$ —70,76°<br>(etanol) | *Sinomenium acutum, diversifolius* | H. Kondo şi colab. (1923); H. Kondo şi E. Ochiai (1929); K. Goto (1931); K. Goto şi I. Yamamoto (1953, 1954, 1956); T. N. Iljinskaia (1956) |
| p.t. 193 °C<br>$[\alpha]_D$ —218°<br>(etanol) | *Papaver somniferum*, orientale, *bracteatum, intermedium, setigerum, strigosum* | J. Pelletier (1835); J. Gadamer (1913); W. Klee (1914); V. V. Kiselev şi R. A. Konovalova (1941); F Šantavý şi colab. 1960 |

În soluţiile mume rămase de la izolarea alcaloizilor din opiu s-a izolat un izomer al codeinei **neopina** (β-codeina). Cele două substanţe se deosebesc prin poziţia uneia din legăturile duble.

În opiu se găsesc cantităţi mici de **tebaină**, care se deosebeşte de codeină prin faptul că nu are nici o grupare hidroxilică liberă şi posedă în plus o dublă legătură. Este utilizată pentru obţinerea unor produşi de sinteză cu nucleu metil-morfinanic.

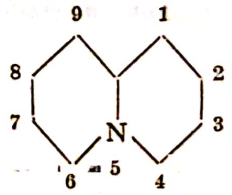
Tot din opiu a fost obţinută şi **pseudomorfina (oxidimorfina)** în care două molecule de morfină se leagă între ele, ca urmare a unui proces de dehidrogenare. Substanţa se descompune fără a se topi şi se dizolvă uşor în alcalii.

În *Sinomenium acutum*, între alte baze se găseşte şi **sinomenina** alături de **disinomenină** şi **izosinomenină**. Sinomenina este alcaloidul principal din rădăcinile şi tulpina plantei (0,45%). Spre deosebire de toţi ceilalţi alcaloizi din grupă descrişi mai sus, are şi o funcţiune cetonică. Disinomenina este un produs de dehidrogenare al sinomeninei. Ca şi în cazul pseudomorfinei ce rezultă din morfină şi disinomenina are molecula dublă. Izosinomenina se deosebeşte de sinomenină prin poziţia unei legături duble şi a grupării cetonice.

Alte date privind alcaloizii cu nucleu izochinolinic se află în tabela 62.

## ALCALOIZI CU NUCLEU CHINOLIZIDINIC

Chinolizidina este un biciclu rezultat formal, prin condensarea a două molecule de piperidină care îşi pun în comun un atom de azot şi unul de carbon.

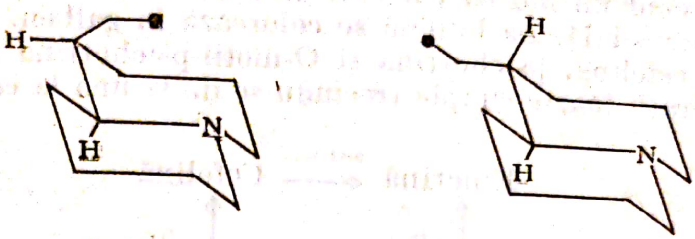


Chinolizidină

Alcaloizi cu nucleu chinolizidinic sînt răspîndiţi în *Papilionaceae*, *Berberidaceae*, *Chenopodiaceae*, *Papaveraceae* şi *Rubiaceae*.

**Tipuri simple.** Substanţa de bază a acestor alcaloizi nu a fost găsită în natură. Sînt cunoscuţi însă derivaţi substituiţi ai chinolizidinei, care s-au izolat din unele specii de *Lupinus*. Astfel **lupinina** şi **epilupinina**. Ca şi în cazul decalinei şi chinolizidina poate să apară în două forme cis şi trans, dintre care forma trans este avantajată din punct de vedere energetic, ceea ce face ca ea să stea la baza alcaloizilor de acest tip (F. Gali-

novsky şi H. Nesvadba, 1954). Lupinina se deosebeşte de epilupinină prin configuraţia atomului de carbon 1



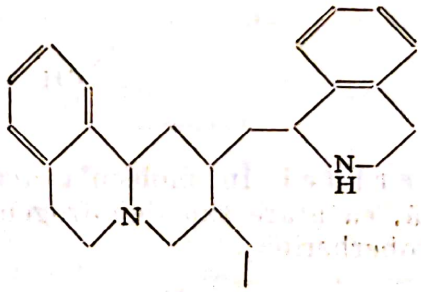

Lupinină — Epilupinină

Această deosebire e pusă în evidenţă între altele şi de spectrele IR, în care numai în cazul lupininei apare banda caracteristică pentru punţile de hidrogen (A. F. Thomas şi colab., 1955).

Epilupinina se găseşte atît sub forma dextrogiră cît şi a racemicului numit **tetralupină**. E cunoscut de asemenea **N-oxidul epilupininei.**

Mai des chinolizidina se întîlneşte ca şi componentă a unui sistem policiclic formînd diferite tipuri de alcaloizi.

**Tipul emetinei.** La alcaloizii de acest tip o benzochinolizidină se leagă cu tetrahidro-chinolina prin intermediul unui metilen, pentru a forma scheletul de bază. O asemenea structură o au alcaloizii din *Psychotria ipecacuanha*. Din rădăcinile acestei plante, folosite ca vomitiv de indigenii Americii de Sud, s-au izolat **emetina, cefelina, psichotrina** şi **O-metil-psichotrina.**




Scheletul de bază al alcaloizilor de tipul emetinei

În produsul cunoscut sub numele de drogul de Rio, cantităţile sînt următoarele :

| | |
|---|---|
| emetina | 1,35 %, |
| cefelina | 0,25 %, |
| O-metil-pischotrina | 0,015—0,033 %. |

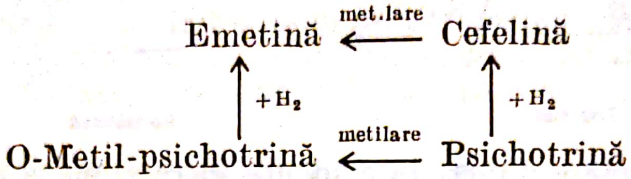
Emetina, alcaloidul principal din plantă, este o substanţă amorfă albă, aproape insolubilă în apă, se dizolvă însă în etanol şi cloroform. E sensibilă la lumină.

Formula ei acceptată astăzi a fost propusă pe considerente biogenetice legate de formarea yohimbinei şi strichninei (R. Robinson, 1948) şi a fost confirmată prin sinteză (N. A. Preobrajenski şi colab., 1950). Con-

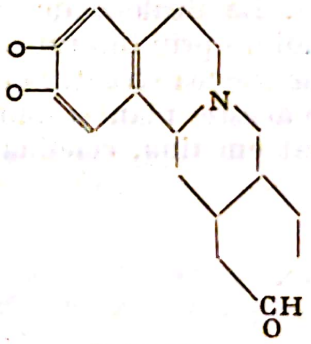
formația moleculei, dată în tabela 63, a fost stabilită prin cercetări mai noi (A. R. Battersby și S. Garratt, 1959).

Cefelina avînd un hidroxil fenolic se dizolvă în alcalii ca și psichotrina. Este fotosensibilă. La lumină se colorează în galben.

Emetina, cefelina, psichotrina și O-metil-psichotrina sînt strîns înrudite, prin operații foarte simple trecîndu-se de la una la cealaltă.

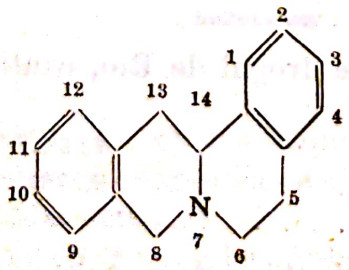



Tot în *Psychotria ipecacuanha* au fost identificate emetamina și protoemetina. Protoemetina, așa cum se vede din formula alăturată, nu conține ciclul izochinolinic și este considerată ca o fază intermediară în biogeneza emetinei și alcaloizilor înrudiți (R. Robinson, 1948). De altfel protoemetina a fost transformată în O-metil-psichotrină, pe o cale relativ simplă (A. R. Battersby și colab., 1957, 1959).

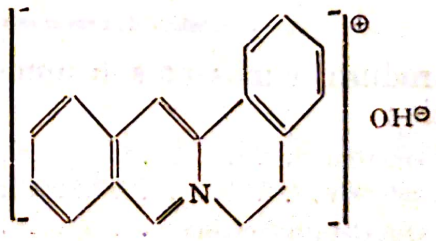



Protoemetină

**Tipul berberinei.** În molecula acestor alcaloizi se găsește o dibenzochinolizidină, ca atare sau dehidrogenată (tetrahidro-protoberberină respectiv protoberberină).



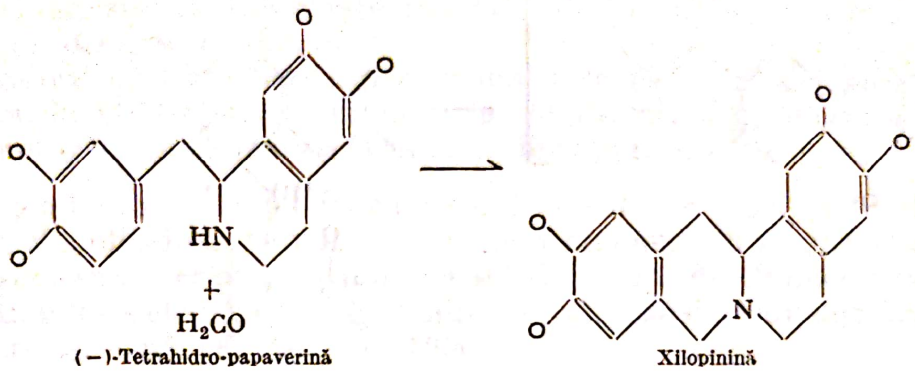

Tetrahidro-protoberberină




Protoberberină

După cum se vede din formula de bază, ea poate fi privită ca provenind din două cicluri izochinolinice condensate, de aceea unii autori o consideră o diizochinolină și descriu alcaloizii din această grupă la derivații izochinolinei.

Ei sînt de altfel înrudiţi genetic cu alcaloizii 1-benzil-izochinolinici, aşa cum se vede şi din reacţia dintre (—)-tetrahidro-papaverină şi formaldehidă, care duce la xilopinină (H. Corrodi şi E. Hardegger, 1956).




(—)-Tetrahidro-papaverină — Xilopinină

Bazele de acest tip se găsesc mai ales în *Papaveraceae*, *Menispermaceae* şi *Berberidaceae*.

Mulţi au fost puşi în evidenţă în diferite specii de *Berberis*. Găsirea unor metode cît mai eficiente pentru izolarea alcaloizilor din *Berberis* formează obiectul unor cercetări recente (T. Goina şi colab., 1963).

**Berberina** este unul dintre cei mai răspîndiţi alcaloizi din cîţi se cunosc. Astfel ea poate fi întîlnită în: Fam. *Berberidaceae*: *Berberis aetnensis, amurensis, aquifolium, aristata, asiatica, darwinii, floribunda, fortunei, himalaica, insignis, japonica, lamberti, laurina, lycium, nepalensis, swaseyi, thunbergii, tinctoria, trifoliata, tschonskyana, vulgaris, wallechiana, Mahonia acanthifolia, borealis, griffithii, leschenaultii, philippinensis, sikkimensis, simonsii, Nandina domestica.*

Fam. *Menispermaceae*: *Archangelisia flava, lemniscata, Coscinium blumeanum, fenestratum.*

Fam. *Papaveraceae*: *Argemone alba, mexicana, Chelidonium majus, Corydalis chelianthifolia, ophiocarpa, Dicranostigma francheltianum, Glaucium corniculatum, Macleaya microcarpa, Sanguinaria canadensis.*

Fam. *Ranunculaceae*: *Coptis japonica, occidentalis, teeta, trifoliata, Hydrastis canadensis, Thalictrum foliolosum, Zanthorhiza apiifolia.*

Fam. *Rutaceae*: *Phellodendron amurense, lavalei, wilsonii, Zanthoxylum clavaherculis.*

Cantităţile sînt destul de mari, astfel în rădăcina de *Coptis teeta* 8—9%, în rădăcina de *Hydrastis canadensis* 4% şi în *Berberis vulgaris* 1,3%.

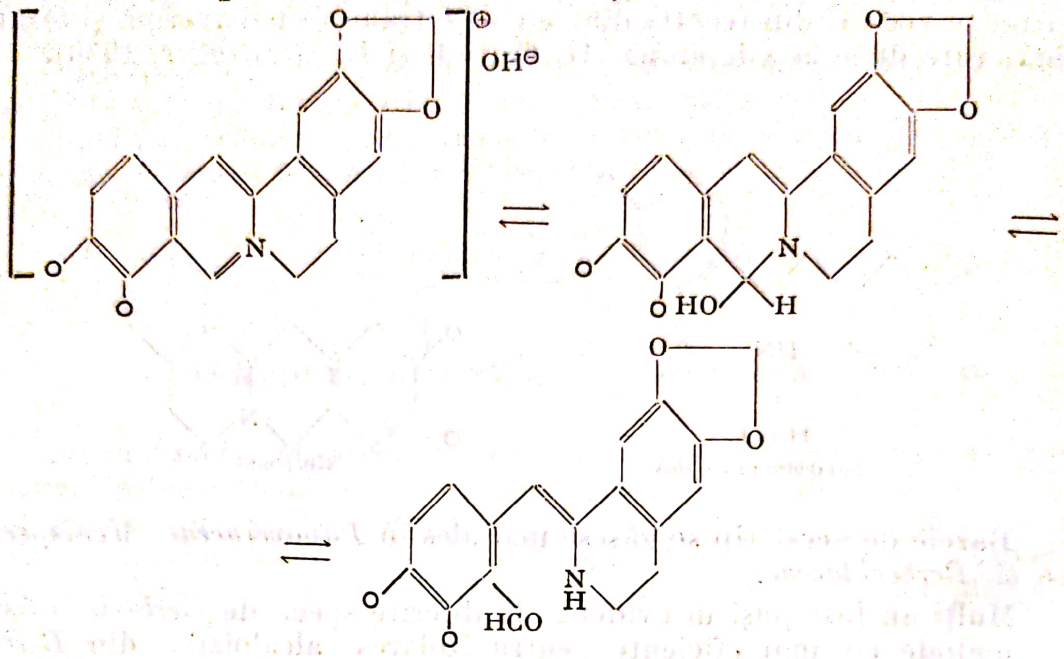
Din apă ea se obţine sub forma unor ace galben-brune, cu $5^1/_2$ mol de apă, din care reţine încă $2^1/_2$ chiar după uscare la 100°C.

Se solvă în apă fierbinte şi etanol, este greu solubilă în benzen, eter şi ester acetic.

Fiind o bază slabă, soluţiile sale apoase nu înălbăstresc hîrtia de turnesol.

Dă săruri colorate galben şi greu solubile în general.

Se admite pentru berberină existența a trei forme tautomere



Prin aceasta sînt explicate în întregime comportările substanței, ca și ale acelora înrudite structural.

Umbelatina izolată din *Berberis umbellata* (R. Chatterjee, 1940) s-a dovedit a fi identică cu berberina (M. Tomita și T. Kugo, 1959).

În aceeași grupă pot fi menționate **columbamina** și **iatrorizina** (**neprotina**) de asemenea baze cuaternare de amoniu izomere avînd spre deosebire de berberină o grupare fenolică.

Tot în *Berberis* s-au identificat **lambertina** și **berlambina**. Lambertina (dihidro-berberina) poate fi obținută și prin reducerea berberinei cu hidrură de litiu și aluminiu (H. Schmid și P. Karrer, 1949). Berlambina are în poziția 8 o grupare cetonică.

Numeroși alcaloizi cu structură asemănătoare berberinei se întîlnesc și în diferite specii de *Corydalis*, apărînd în cantitate mai mare în rizomi. Cercetări făcute pe *Corydalis cava* și *C. solida* au arătat că numai o parte din alcaloizii care se găsesc în părțile aeriene ale plantei sînt identici cu cei din rădăcini. Mulți dintre ei se găsesc sub forma sărurilor cu acidul malic sau fumaric. Tot în Corydalis se găsesc derivați ai protoberberinei cum este **coptisina**. Cei mai mulți au însă la bază tetrahidro-protoberberina. Dintre aceștia unii nu conțin funcțiunea OH, de exemplu **canadina**, **tetrahidropalmatina** ș. a.

Canadina este o substanță optic activă. Forma levogiră a fost identificată inițial în coaja de *Zanthoxylum brachyacanthum*, unde se găsesc cantități relativ mari, pînă la 1,85% (H. A. D. Jowet și F. L. Pyman, 1913), apoi în *Corydalis ternata*. Antipodul optic există și el în natură.

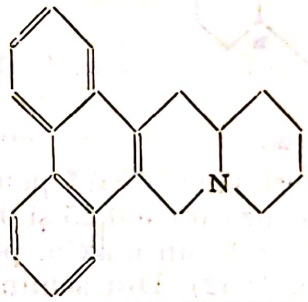
Dintre alcaloizii ce conțin grupări fenolice, **sculerina** se întîlnește în plante atît sub forma celor doi antipozi cît și a unui amestec al racemicului cu forma levogiră cunoscut sub numele de **aurotenzină**. Tot așa **cheilantifolina**, (+) și (−)-**coripalmina** etc.

Unii dintre alcaloizii izolaţi din *Corydalis*, conţin un substituent în poziţia 13, cum sînt **coridalina** şi **coribulbina**. Coridalina poate fi obţinută cristalină din etanol. Nu se dizolvă în apă, în schimb benzenul, eterul şi cloroformul o dizolvă uşor. La aer se oxidează transformîndu-se în dehidrocoridalină, substanţă de culoare galbenă. Avînd un hidroxil fenolic, coribulbina se dizolvă în alcalii.

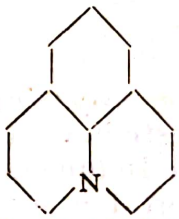
Alcaloizi de tipul berberinei au mai fost găsiţi în *Xylopia discreta* : **xilopinina**, în *Coptis japonica* : coptisina şi **vorenina**, în *Dicentra eximia* : **coreximina** şi în *Sinomenium acutum* : **sinactina**.

**Tipul criptopleurinei.** Nucleul de bază este fenantro [9, 10-b] -chinolizidina. Se cunoaşte pentru moment un singur alcaloid cu această structură : **criptopleurina**, izolată din coaja de *Cryptocarya pleurosperma*. În soluţie cloroformică la lumină se oxidează dînd un dehidroderivat de culoare galbenă (E. Gellert, 1956).

**Tipul acrifolinei.** În molecula acestor alcaloizi se găseşte nucleul hexahidrojulolidinic.



Fenantro[9.10-b]-chinolizidină

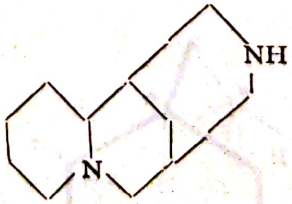


Hexahidrojulolidină

Ei se găsesc în diferite specii de *Lycopodium* şi au fost în general identificaţi abia în ultima vreme, prima fiind **acrifolina** (1947). **Anofolina** este dihidroacrifolina. **Clavolonina** se găseşte în *Lycopodium clavatum* din Jamaica, în care este alcaloidul predominant. **Favcetiina** are o grupare hidroxilică esterificată cu acidul acetic. Ea s-a dovedit a fi identică cu β-lofolina obţinută de F. A. L. Anet şi N. H. Khan (1959) din *Lycopodium annotinum* (R. H. Burnell, 1959).

**Anotinina** se deosebeşte structural de alcaloizii descrişi mai sus, dintre care unii o însoţesc în *Lycopodium annotinum*, prin prezenţa unui ciclu lactonic.

**Tipul citisinei.** Scheletul de bază este dat de formula de mai jos. El poate fi considerat ca fiind format din chinolizidină şi piperidină.




**Citisina**, purtînd şi alte denumiri ca ulexină, soforină şi baptitoxină este răspîndită în numeroase plante.

Cantităţi mai mari se găsesc în seminţele de *Sophora tomentosa* (3 %), de *Ulex europeaeus* (1,87 %), şi de *Cytisus laburnum* (1,5 %).

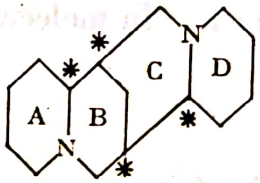
La *Cytisus laburnum* s-a constatat că în afara seminţelor apare în cantităţi mai mici în flori şi în coaje, iar în frunze doar cantităţi foarte mici.

În *Laburnum anagyroides a* fost identificată de asemenea (T. Goina şi T. Szanto, 1958).

Citisina este o substanţă cristalină cu p. f. 218°C. Se solvă uşor în apă, etanol şi cloroform, greu în eter şi acetonă.

Structura ei a fost confirmată prin sinteză (E. van Tamelen, 1955 şi F. Bohlmann şi colab., 1956). Este cunoscut un număr relativ mic de asemenea alcaloizi.

**Tipul sparteinei.** La baza acestor alcaloizi stă un tetraciclu, la formarea căruia iau parte două molecule de chinolizidină. Cel mai simplu reprezentant este **sparteina**.




Sparteină

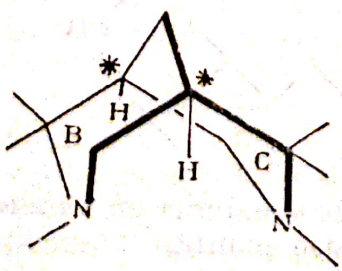
În *Spartium scoparium*, unde a fost identificată pentru prima dată, sparteina se găseşte în cantităţi care variază între 0,25 şi 0,7 %, între altele şi după anotimp. În luna martie se ajunge la un maxim pentru ca apoi să scadă treptat spre toamnă (Stenhouse, 1852). Din seminţele de *Lupinus niger* şi *L. luteus* s-a izolat lupinidina, care s-a dovedit a fi identică cu sparteina (R. Willstätter şi W. Marx, 1904).

Este interesant de menţionat din punct de vedere fitochimic că sparteina a fost găsită în plante din familii care nu sînt înrudite (E. Späth şi F. Kuffner, 1931).

Sparteina este un lichid incolor. Poate fi distilată la presiunea obişnuită, se recomandă însă să se lucreze într-un curent de hidrogen.

Se dizolvă în etanol, eter şi cloroform, în apă şi în benzen este insolubilă. Are un caracter bazic pronunţat.

Sparteina conţine patru atomi de carbon asimetrici însemnaţi cu un asterisc, în formula de mai sus. Dintre aceştia însă, doi sînt blocaţi prin puntea metilenică, aşa cum se vede din structura spaţială dată mai jos pentru ciclurile B şi C, ceea ce nu permite decît o singură aşezare a celor doi atomi de hidrogen.



Poziţia diferită a hidrogenilor la ceilalţi doi atomi de carbon asimetrici (*cis-trans*, *cis-cis* sau *trans-trans*) face posibilă existenţa a trei izomeri, găsiţi şi în natură anume **sparteină**, **α-izosparteină** şi **β-izosparteină**.

În cazul sparteinei s-a putut izola atît forma levogiră cît şi cea dextrogiră. Ultima este cunoscută şi sub numele de **pahicarpină**.

Sparteina a fost obţinută şi sintetic. E. Anet şi colab. (1950) au reuşit să o prepare „în condiţii fiziologice" pornind de la aldehida δ-aminovalerianică, acid acetondicarboxilic şi aldehidă formică.

Cei mai numeroşi reprezentanţi ai alcaloizilor de acest tip sînt derivaţi oxigenaţi.

Unii conţin o grupare cetonică în ciclul A, de exemplu **lupanina**, **multiflorina** şi **anagirina**.

Lupanina a fost găsită atît sub forma racemică cît şi a antipozilor optici.

Prin reducerea lupaninei cu acid iodhidric în prezenţa fosforului roşu se ajunge la sparteină, şi anume din (+)-lupanină la (—)-sparteină, iar din (—)-lupanină la (+)-sparteină (G. R. Clemo şi colab., 1931).

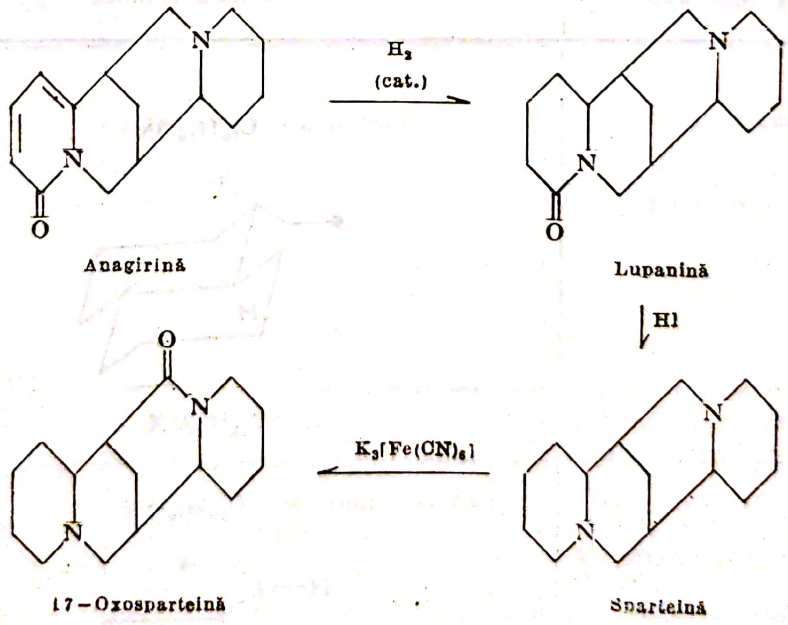
Multiflorina şi anagirina, conţin una, respectiv două legături duble în moleculă.

**Afilina** şi **afilidina** au gruparea cetonică în ciclul B, iar **oxisparteina** (**17-oxosparteina**) în ciclul C.

**Hidroxi-afilina** este un hidroxicetoderivat, ca şi **lupanolina**.

Două grupări cetonice apar în oxosparteină.

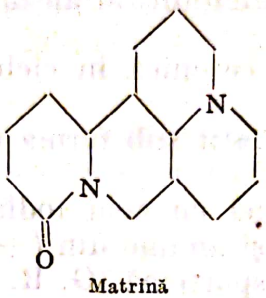
Trecerea de la o substanţă la alta în grupa alcaloizilor de tipul sparteinei se face cu destulă uşurinţă




*Esteri de tipul sparteinei.* Recent a fost izolată **oroboidina** (G. C. Gerrans şi J. Harley-Mason, 1963), primul alcaloid ester de tipul sparteinei, în care acidul pirol-2-carboxilic esterifică 13-hidroxi-

lupanina. Se pare să este pentru prima dată că se pune în evidenţă în natură un derivat al acidului pirol-2-carboxilic. O structură foarte asemănătoare o are şi **calpurnina**. Sînt cunoscuţi apoi esteri ai 13-hidroxi-lupaninei cu acizii tiglic, benzoic şi cinamic.

**Tipul matrinei.** Tot două cicluri chinolizidinice iau parte la formarea moleculei de matrină, numai că ele sînt legate în alte poziţii decît la alcaloizii de tipul sparteinei.

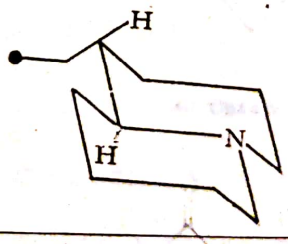
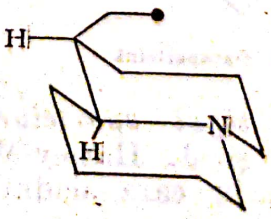



Matrină

**Matrina** s-a izolat din drogul chinezesc „Kuh-Seng", care se prepară din *Sophora flavescens*. Prezintă un polimorfism foarte accentuat, apărînd

*Tabela*

**Alcaloizi cu nucleu**

| Denumirea substanţei | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipuri simple*<br>(+)-Epilupinină | $C_{10}H_{19}ON$<br>  |
| (±)-Epilupinină<br>(Tetralupină) | $C_{10}H_{19}ON$ |
| Lupinină | $C_{10}H_{19}ON$<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

sub trei forme cristaline. Este cunoscută şi o formă lichidă la temperatura obişnuită.

forma α — ace sau plăci cu p.t. 76°C,
„ β — prisme rombice cu p.t. 87°C,
„ γ — lichid cu p.f. 223°C,
„ δ — prisme cu p.t. 84°C.

Matrina se solvă uşor în apă rece, benzen şi cloroform, nu însă în eter de petrol.

Din *Sophora flavescens* s-au mai izolat un **N-oxid al matrinei** şi **sofo-ranolul**, iar din *Leontice eversmanii* **izoleontina**. Baza izolată iniţial din *Leontice eversmanii* şi denumită leontină, este probabil identică cu izoleon-tina (T. F. Platonova şi A. D. Kuzovkov, 1956).

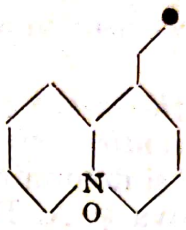
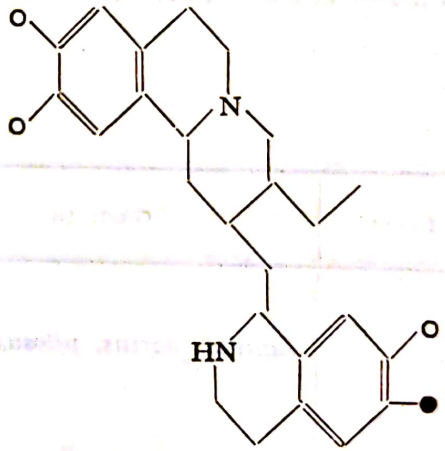
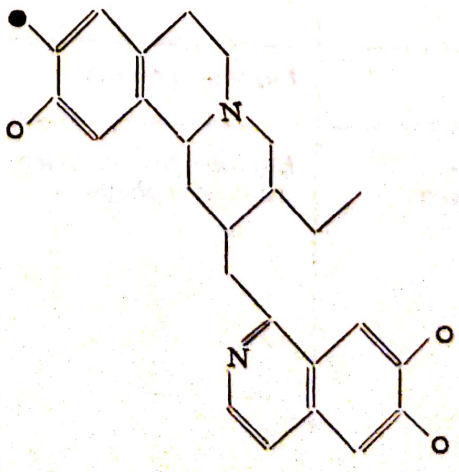
*Alte tipuri de alcaloizi cu nucleu chinolizidinic.* În diferite specii de *Ormosia* s-au găsit alcaloizi policiclici de acest tip, între care **ormo-janina, ormosanina** şi **jamina.**

Amănunte în privinţa constantelor fizice şi răspîndirii alcaloizilor cu nucleu chinolizidinic sînt date în tabela 63.

*63*

**chinolizidinic**

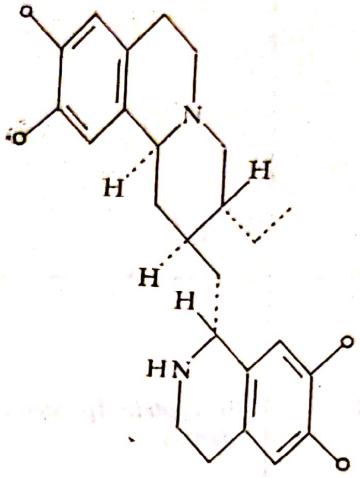
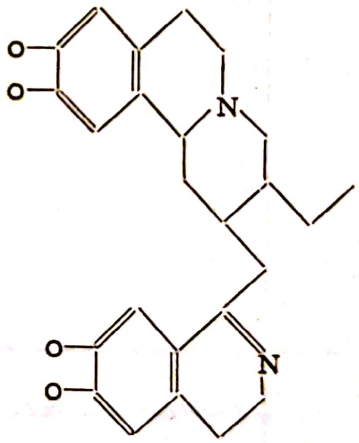
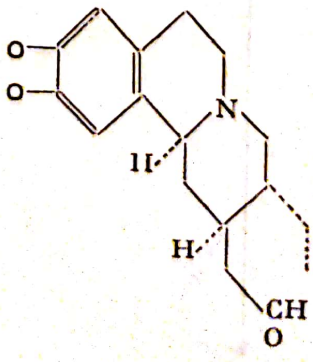
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 77—78 °C<br>$[\alpha]_D$+36°<br>(etanol) | *Lupinus varius, pilosus* | E. P. White (1951); W. D. Crow şi N. V. Riggs (1955); A. F. Thomas şi colab. (1955); C. Schöpf (1957) |
| p.t. 83 °C | *Lupinus palmeri* | J. F. Chouch (1934); A. F. Thomas şi colab. (1955) |
| p.t. 68—69 °C<br>p.f. 269—270 °C<br>$[\alpha]_D$ —21°<br>(etanol) | *Lupinus luteus, niger, palmeri, Anabasis aphylla* | Cassola (1835); G. Baumert (1881); A. P. Orehov şi G. P. Menşikov (1930); J. F. Couch (1934); R. C. Cookson (1950); T. Sakan şi colab. (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N-oxidul (+)-epi-lupininei | $C_{10}H_{19}ON$  |
| *Tipul emetinei* | |
| Cefelină | $C_{28}H_{38}O_4N_2$  |
| Emetamină | $C_{29}H_{36}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 212—215 °C | *Lupinus varius* | W. D. Crow și N. V. Riggs (1955) |
| p.t. 115—116 °C<br>$[\alpha]_D$—43°<br>(cloroform) | *Psychotria ipecacuanha, granadensis* | B. H. Paul și A. G. Cownley (1895, 1901); F. H. Carr și F. L. Pyman (1914); M. Pailer și K. Porschinsky (1949) |
| p.t. 155—156 °C<br>$[\alpha]_D$+ 130°<br>(etanol) | *Psychotria ipecacuanha, granadensis* | F. L. Pyman (1917); A. R. Battersby (1955); R. P. Ievstignejeva și colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Emetină | $C_{29}H_{40}O_4N_2$  |
| O-Metil-psichotrină | $C_{29}H_{38}O_4N$  |
| Protoemetină | $C_{19}H_{27}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 74 °C<br>$[\alpha]_D$ −50°<br>(cloroform) | *Psychotria ipecacuanha, emetica, tomentosa, Chiococca racemosa* etc. | I. Pelletier și Magendie (1817); E. Späth și W. Leithe (1927); A. Ahl și T. Reichstein (1944); A. R. Battersby și colab. (1949); N. A. Preobrajenski și colab. (1950); E. Van Tamelen și colab. (1957, 1959) |
| p.t. 123—124 °C<br>$[\alpha]_D$ +432°<br>(etanol) | *Psychotria ipecacuanha , granadensis* | F. L. Pyman (1917, 1918); A. R. Batteroby și S. Garrat (1959) |
| p.t. 193—195 °C<br>(perclorat)<br>$[\alpha]_D$ −11°<br>(etanol)<br>(perclorat) | *Psychotria ipecacuanha, granadensis* | B. H. Paul și A. I. Cownley (1894); A. R. Battersby și colab. (1957, 1959) |

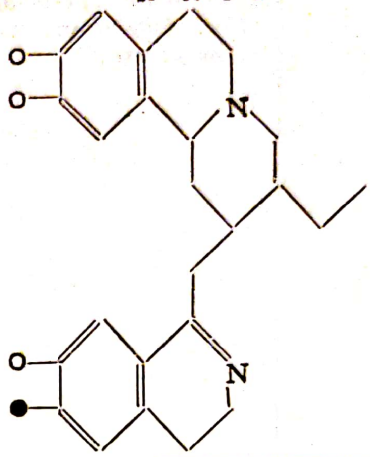
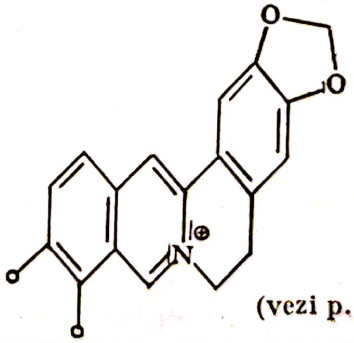
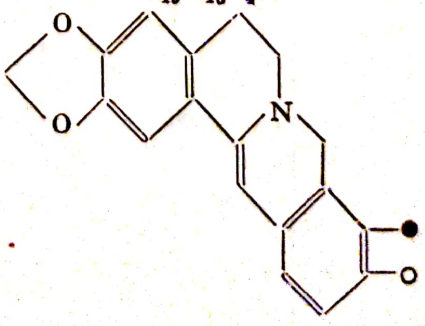
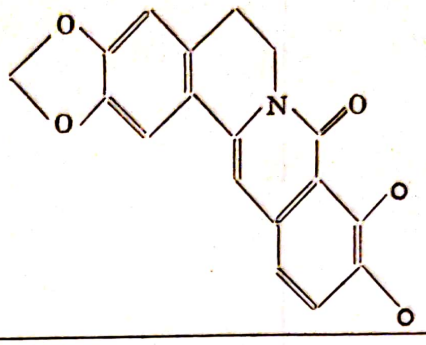
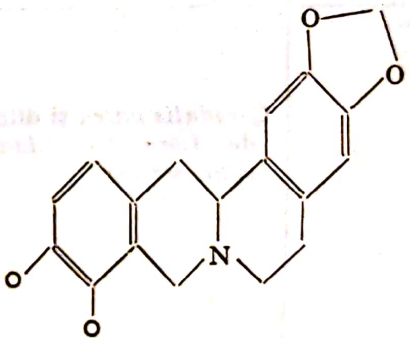
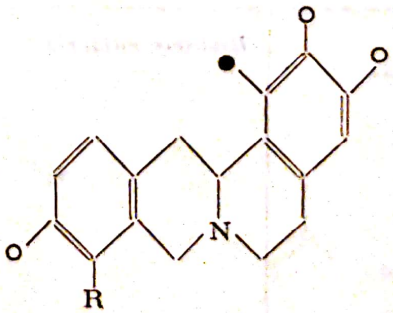
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Psichotrină | $C_{28}H_{36}O_4N_2$  |
| *Tipul berberinei*<br><br>Aurotenzină | $C_{19}H_{21}O_4N$<br>combinație moleculară<br>de (—)- și (±)-sculerină |
| Berberină | $C_{20}H_{18}O_4N^{\oplus}$  (vezi p. 2308) |
| Berberubină | $C_{19}H_{15}O_4N$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 138 °C (se strînge la 120 °) $[\alpha]_D$ +69,3° (etanol) | *Psychotria ipecacuanha, emetica* | B. H. Paul şi A. J. Cownley (1895, 1901); F. H. Carr şi F. L. Pyman (1914) |
| p.t. 128 °C $[\alpha]_D$ −70° | *Corydalis aurea* şi diferite specii de *Corydalis, Glaucium flavum, serpieri* | R. H. F. Manske (1938, 1940, 1943, 1956) |
| p.t. 144 °C (hidroxid) (crist. cu cloroform) | v. p. 2307 | Hühenschmidt (1824); M. Chevalier şi G. Pelletan (1826); R. D. Haworth şi colab. (1924); A. P. Orehov (1933); R. Chaterjee şi M. P. Guha (1950, 1951); M. Tomita şi T. Kugo (1959); T. H. Yang şi S. T. Lu (1960) |
| p.t. 187 °C (tetrahidroderivat) | *Berberis vulgaris* | E. Späth şi N. Polgar (1929); T. R. Govindachari şi colab. (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Berlambină (Oxiberberină) | $C_{20}H_{17}O_5N$  |
| (+)-Canadină | $C_{20}H_{21}O_4N$  |
| (−)-Canadină | $C_{20}H_{21}O_4N$ |
| Capauridină [(±)-Capaurină] | $C_{21}H_{25}O_5N$ |
| Capaurimină | $C_{20}H_{23}O_5N$  R=OH |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 200 °C | *Berberis thunbergii, amurensis, lambertii, tschonoskyana, mingelsensis* | H. Kondo și M. Tomita (1930); R. Chaterjee și P. C. Maiti (1955); M. Tomita și T. Kugo (1959); T. M. Yang și S. T. Lu (1960) |
| p.t. 130—131 °C $[\alpha]_D$+299° (cloroform) | *Corydalis cava* | J. Gadamer și K. F. Knörck (1926); E. Späth și Lavon Iulian (1931) |
| p.t. 133—134 °C $[\alpha]_D$—299° (cloroform) | *Hydrastis canadensis, Corydalis ternata, Berberis thunbergii, Zanthoxylum brachyacanthum* | G. Heyl (1873); H. A. D. Jowett și F. L. Pyman (1913); Yo-Go (1929); R. Manske (1942). |
| p.t. 208 °C | *Corydalis aurea, micrantha, montana, pallida* | R. H. F. Manske (1933, 1940, 1942) |
| p.t. 212 °C $[\alpha]_D$ —287° (cloroform) | *Corydalis pallida, montana* | R. H. F. Manske (1940, 1942) |

Scanned with OKEN Scanner

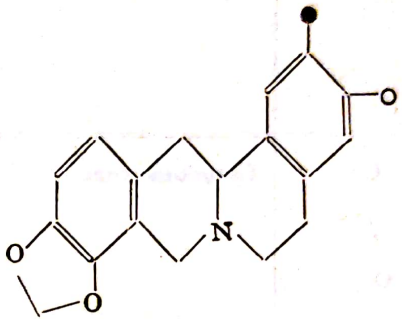
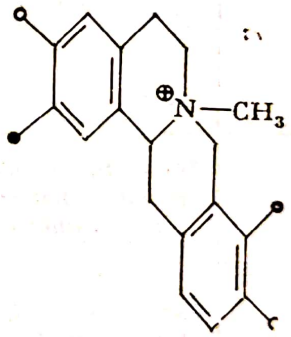
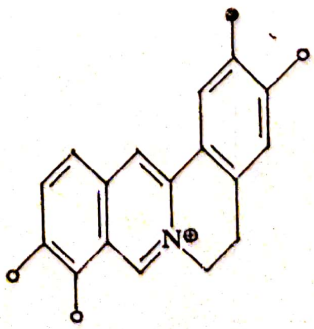
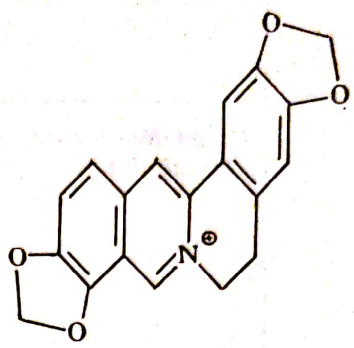
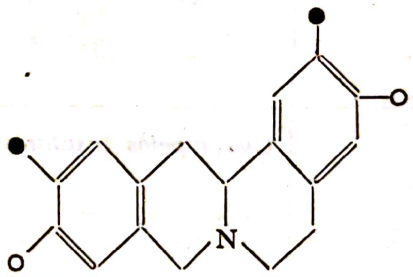
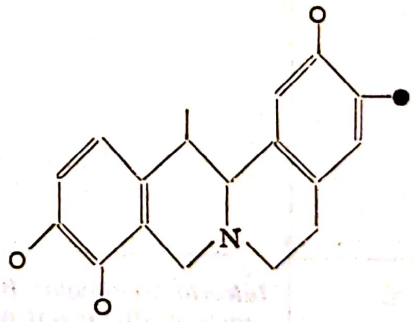
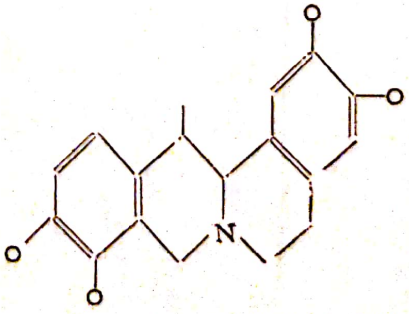
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Capaurină | $C_{21}H_{25}O_5N$<br>vezi capaurimina<br>$R=OCH_3$ |
| Cheilantifolină<br>(Alcaloid F. 13) | $C_{19}H_{19}O_4N$<br>  |
| Ciclanolină | $C_{20}H_{24}O_4N^{\oplus}$<br>  |
| Columbamină | $C_{20}H_{20}O_4N^{\oplus}$<br>  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 164 °C<br>$[\alpha]_D$ −271 °<br>(cloroform) | *Corydalis aurea, micrantha, montana, pallida* | R. H. F. Manske (1933, 1940, 1942) |
| p.t. 184 °C<br>$[\alpha]_D$ −311°<br>(metanol) | *Corydalis scouleri, sibirica, cheilanthifolia* | R. H. F. Manske (1936, 1942) |
| p.t. 214,5°C<br>(clorură)<br>$[\alpha]_D$ −116°<br>(metanol)<br>(clorură) | *Cissampelos insularis* | M. Tomita și T. Kikuchi (1957) |
| p.t. 221 – 224 °C<br>240 – 241 °C<br>(vid)<br>(tetrahidroderivat) | *Iateorhiza palmata, Berberis vulgaris* și alte specii de *Berberis, Archangelisia flava, Burasaia madagascariensis* | J. Gadamer (1902, 1906); K. Feist (1907); E. Späth și G. Burger (1926); R. Chaterjee și A. Banerjee (1953); A. Resplandy (1958) |

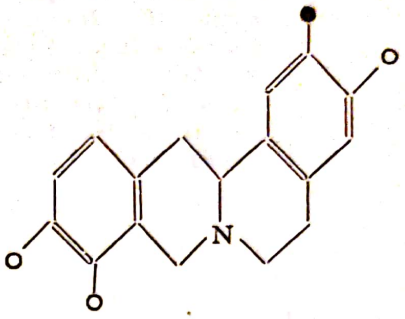
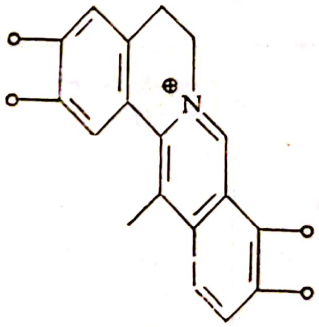
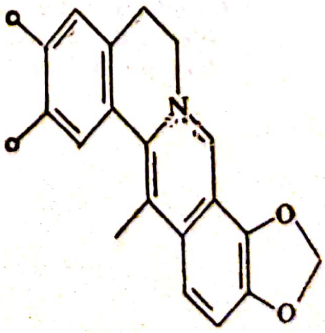
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Coptisină | $C_{19}H_{14}O_4N^{\oplus}$  |
| Coreximină (Alcaloid F. 29) | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| Coribulbină | $C_{21}H_{25}O_4N$  |
| Coridalină | $C_{22}H_{27}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 217—218 °C (tetrahidroderivat)<br>p.t. > 280 °C (iodură) | *Coptis japonica, teeta, Argemone mexicana, Chelidonium majus, Corydalis ambigua, Dicentra spectabilis, Dicranostigma franchetianum, Glaucium corniculatum, Macleaya microcarpa, Papaver rhoeas, Meconopsis paniculata, Sanguinaria canadensis* | Z. Kitasato (1926); W. Awe (1951); J. Slavík (1959, 1960) |
| p.t. 262 °C | *Dicentra eximia* | R. H. F. Manske (1938); R. H. F. Manske şi W. R. Ashford (1951) |
| p.t. 237—238 °C<br>$[\alpha]_D$+305°<br>(cloroform) | *Corydalis cava, platycarpa, ambigua* | M. Freund şi W. Josephy (1893); H. Ziegenbein (1896); D. Bruns (1904); E. Späth şi colab. (1923); R. H. F. Manske (1943); |
| p.t. 134—135 °C<br>$[\alpha]_D$+300,1°<br>(cloroform) | *Corydalis tuberosa, aurea, ambigua, decipiens, montana, platycarpa, solida* | Wakenroder (1826); H. Ziegenbein (1896); J. Gadamer (1910, 1919); R. H. F. Manske (1938, 1942, 1956) |

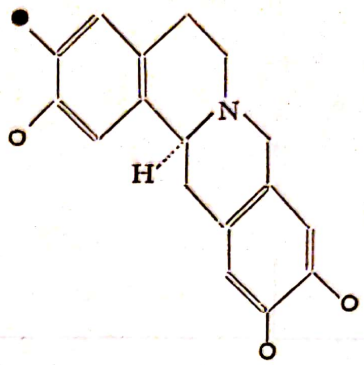
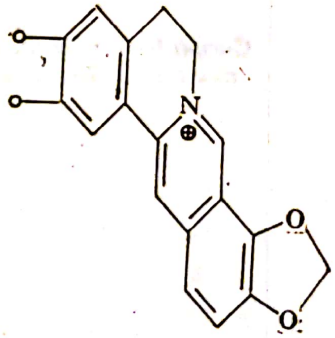
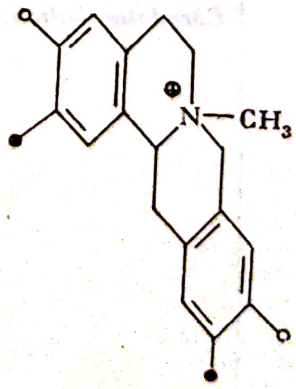
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (−)-Coripalmină | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| (+)-Coripalmină | $C_{20}H_{23}O_4N$ |
| Dehidrocoridalină | $C_{22}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| Dehidrotalictrifolină | $C_{21}H_{20}O_4N^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 235 °C<br>$[\alpha]_D$ −280°<br>(cloroform) | *Corydalis cava, caseana, cheilanteifolia, ochroleuca, ophiocarpa, thalictrifolia, Dicentra oregana* | E. Späth (1923); R.H.F. Manske (1938, 1943, 1950) |
| p.t. 236 °C<br>$[\alpha]_D$ + 280°<br>(cloroform) | *Corydalis cava* | E. Späth şi colab. (1923) |
| p.t. 237 °C<br>(nitrat) | *Corydalis ambigua, aurea, cava, montana, Berberis floribunda* | K. Makoshi (1908); R.H.F. Manske (1942); R. Chaterjee (1951) |
| p.t. 271 °C<br>(clorură) | *Corydalis thalictrifolia* | R. H. F. Manske (1942) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Discretină | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| Epiberberină | $C_{20}H_{18}O_4N^{\oplus}$  |
| Felodendrină | $C_{20}H_{26}O_4N^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 180—181 °C<br>$[\alpha]_D$ −300°<br>(cloroform) | *Xylopia discreta* | E. N. Parabirsing (1952); J. Schmutz (1959); F. Bernoulli și colab. (1963) |
| p.t. 300 °C<br>(iodură) | *Berberis floribunda* | R. Chaterjee (1951) |
| p.t. 259 °C<br>(iodură)<br>$[\alpha]_D$ −147°<br>(metanol)<br>(iodură) | *Phellodendron amurense* | M. Tomita și T. Nakano (1957); M. Tomita și J. Kunitomo (1958, 1960) |



Scanned with OKEN Scanner

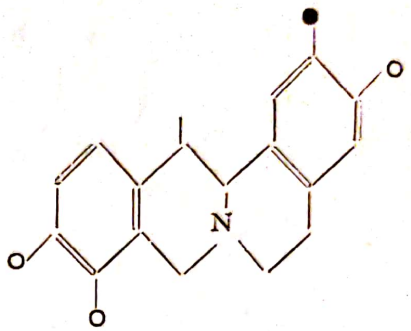
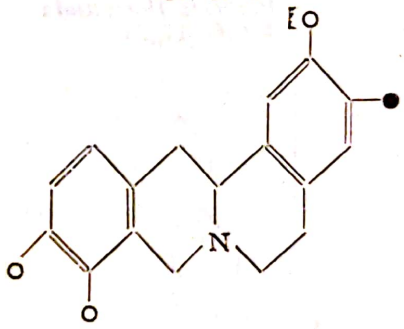
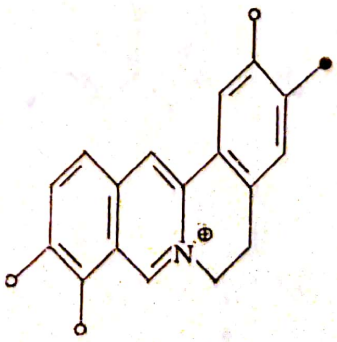
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izocoribulbină | $C_{21}H_{25}O_4N$  |
| (—)-Izocoripalmină (Casealutină) | $C_{20}H_{23}O_4N$  |
| (+)-Izocoripalmină | $C_{20}H_{23}O_4N$ |
| Iatrorizină (Iateorizină) | $C_{20}H_{20}O_4N^{\oplus}$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 179—180 °C<br>$[\alpha]_D$ +301 °<br>(cloroform) | *Corydalis cava* | J. Gadamer (1902); H. G. Boit şi H. Ehmke (1959) |
| p.t. 241 °C<br>$[\alpha]_D$ −303°<br>(cloroform) | *Corydalis caseana, lutea, nobilis, ochroleuca, platycarpa* | R. Manske şi M. R. Miller (1938); R. H. F. Manske (1939, 1943) |
| p.t. 241 °C<br>$[\alpha]_D$ + 303°<br>(cloroform) | *Corydalis cava* şi *nobilis* | J. Gadamer şi colab. (1927); R. H. F. Manske (1940) |
| p.t. 208—210 °C<br>(iodură) | *Jateorhiza palmata, Mahonia acanthifolia* şi alte specii de *Mahonia, Nandina domestica, Phellodendron amurense, Thalictrum foliolosum, Berberis asiatica* şi alte specii de *Berberis, Archangelisia flava, Burasaia madagascariensis, Coptis japonica* şi alte specii de *Coptis, Fibraurea chloroleuca, Michelia compressa* | K. Feist (1907); E. Späth (1928); A. P. Orehov (1933); M. Tomita şi C. Tani (1941); R. Chaterjee şi M. P. Guha (1951); M. Tomita şi T. Kugo (1955); K. Ito (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

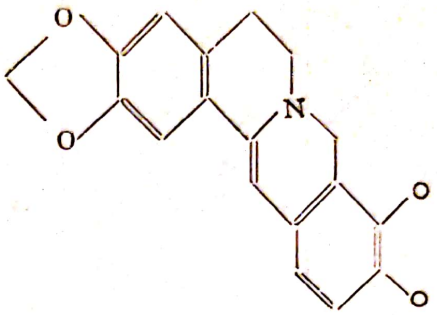
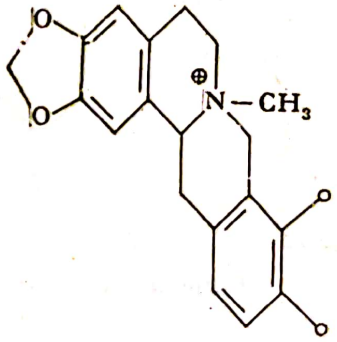
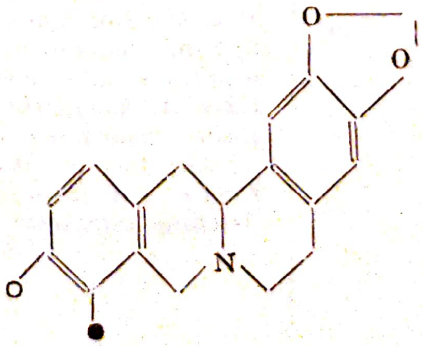
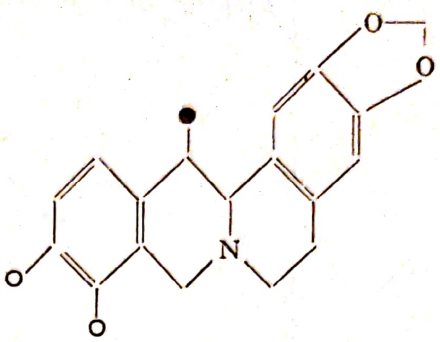
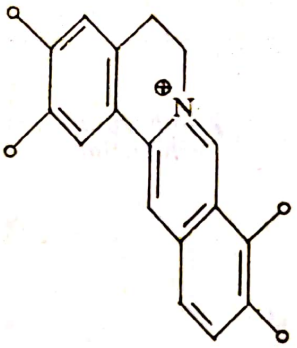
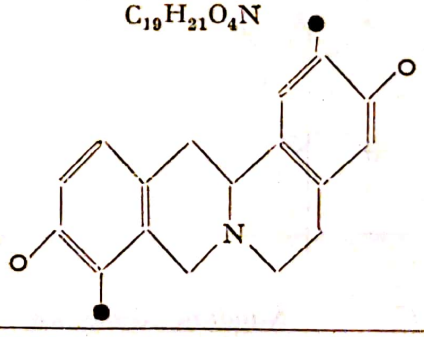
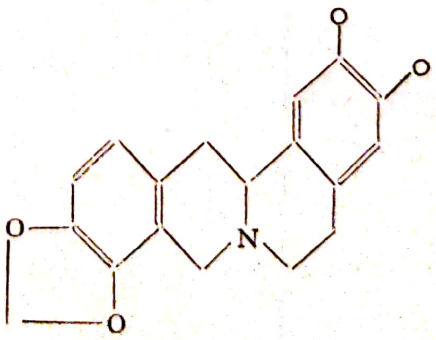
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lambertină (Dihidroberberină) | $C_{20}H_{19}O_4N$  |
| Metosarea α-(—)-canadinei | $C_{21}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| Nandinină | $C_{19}H_{19}O_4N$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 164 °C | *Berberis lamberti* | R. Chaterjee și A. Banerjee (1953); R. Chaterjee și P. C. Maiti (1955) |
| p.t. 262 °C (clorură) $[\alpha]_D$ −137° (clorură) | *Zanthoxylum brachyacanthum, veneficum* | H. A. D. Jowett și F. L. Pyman (1913); J. R. Cannon și colab. (1953) |
| p.t. 145−146 °C $[\alpha]_D$ +63,2° (etanol) | *Nandina domestica* | I. F. Eykmann (1884); Z. Kitasato (1925); E. Späth și W. Leithe (1930) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ofiocarpină | $C_{20}H_{21}O_5N$  |
| Palmatină | $C_{21}H_{22}O_4N^{\oplus}$  |
| (—)-Sculerină | $C_{19}H_{21}O_4N$  |
| (—)-Sinactină | $C_{20}H_{21}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 188 °C<br>$[\alpha]_D$ −284°<br>(cloroform) | *Corydalis ophiocarpa* | R. H. F. Manske (1939, 1942); T. R. Govindachari și S. Rajadurai (1957) |
| p.t. 241 °C<br>(iodură) | *Iateorhiza palmata, Berberis asiatica*, și alte specii de *Berberis, Mahonia acanthifolia* și alte specii de *Mahonia, Archangelisia flava, Calystegia hederacea, Cocculus leaeba, Coptis japonica, teeta, Coscinium blumeanum, Enantia chlorantha, policarpa, Michelia compressa, Fibraurea chloroleuca, Parabaena hirsuta, Phellodendron amurense, Stephania glabra, Thalictrum foliolosum, Tinospara bakis* | K. Feist (1907); A. P. Orehov (1933); M. Tomita și C. Tani (1941); W. Y. Huang și Y. C. Chen (1957); A. Buzas și colab. (1959); K. Ito (1960) |
| p.t. 204 °C | *Corydalis tuberosa, caseana, micrantha, montana, scouleri, sibirica* | J. Gadamer și colab. (1927); R. Manske și M. R. Miller (1938, 1939, 1942); R. H. F. Manske (1943). |
| p.t. 175 °C<br>$[\alpha]_D$ −312°<br>(cloroform) | *Sinomenium acutum, Fumaria officinalis* | K. Goto și H. Suzuki (1929); K. Goto și Z. Kitasato (1930); R. H. F. Manske (1938) |

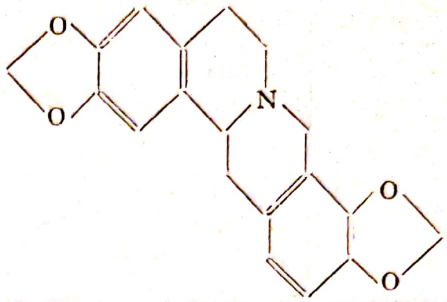
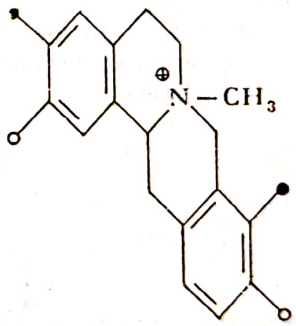
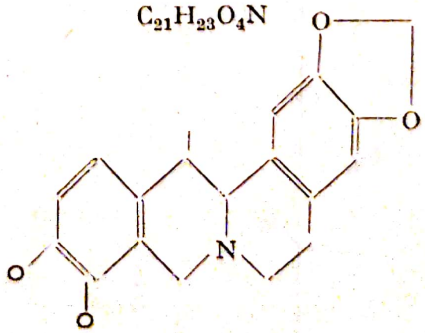
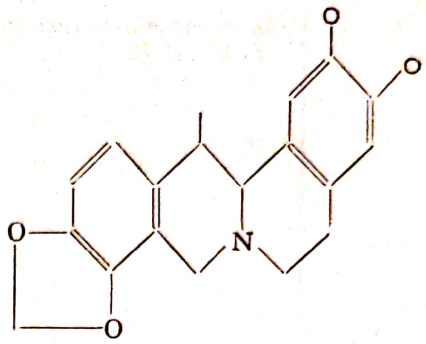
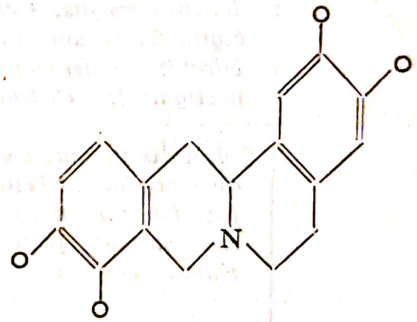
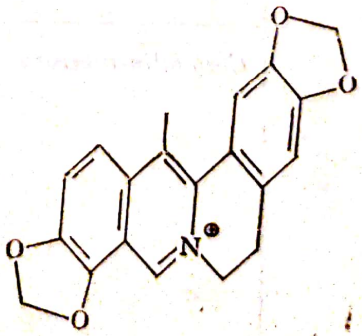
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Sinactină | $C_{20}H_{21}O_4N$ |
| (+)-Stilopină | $C_{19}H_{17}O_4N$  |
| (−)-Stilopină | $C_{19}H_{17}O_4N$ |
| (±)-Stilopină | $C_{19}H_{17}O_4N$ |
| Steponină | $C_{20}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |
| (+)-Talictricavină | $C_{21}H_{23}O_4N$  |

*Tabela 63 (continuare)*

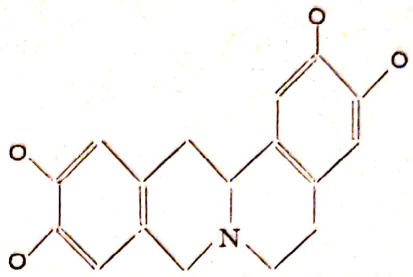
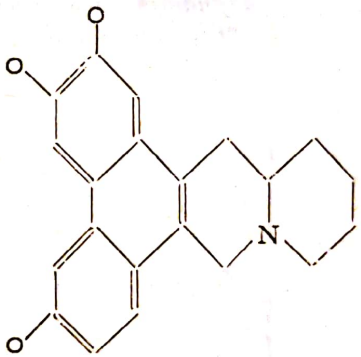
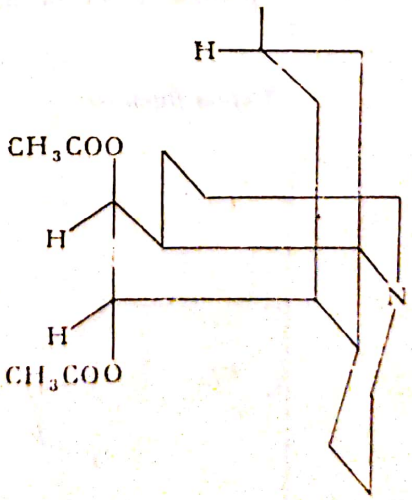
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 170 °C | *Fumaria officinalis* | R. Manske (1938) |
| p.t. 203 °C<br>$[\alpha]_D$ +310°<br>(cloroform) | *Corydalis cava, cornuta, solida, thalictrifolia* | J. Gadamer și Wachsmuth (1926) (1926); E. Späth și Julian (1931); R. H. F. Manske (1943, 1946, 1956) |
| p.t. 203 °C<br>$[\alpha]_D$ −310°<br>(cloroform) | *Stylophorum diphyllum, Chelidonium majus, Corydalis ambigua* și alte specii de *Corydalis, Dicentra maerocapnos, Dicranostigma franchetianum* | I. O. Schlotterbeck și H. C. Watkins (1902); T. Q. Chou (1928, 1936); R. H. F. Manske (1940, 1943); J. Slavík (1955) |
| p.t. 221 °C | *Corydalis ambigua* și alte specii de *Corydalis, Chelidonium majus, Dicentra macrocapnos, Dicranostigma franchetianum, Fumaria officinalis* | T. Q. Chou (1928); R. H. F. Manske (1938, 1943) |
| p.t. 235 °C<br>(clorură)<br>$[\alpha]_D$ −130°<br>(clorură) | *Stephania japonica* | M. Tomita și colab. (1957) |
| p.t. 149 °C<br>(cor.)<br>$[\alpha]_D$ +291,9°<br>(cloroform) | *Corydalis tuberosa* | R. H. F. Manske (1953); T. R. Govindachari și S. Rajadurai (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Talictrifolină | $C_{21}H_{23}O_4N$  |
| (+)-Tetrahidro-palmatină | $C_{21}H_{25}O_4N$  |
| (−)-Tetrahidro-palmatină (Caseanină) | $C_{21}H_{25}O_4N$ |
| (±)-Tetrahidro-palmatină | $C_{21}H_{25}O_4N$ |
| Vorenină | $C_{20}H_{16}O_4N^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 155 °C<br>$[\alpha]_D$ + 218°<br>(etanol) | *Corydalis thalictrifolia* | R. H. F. Manske (1943) |
| p.t. 142 °C<br>$[\alpha]_D$ +292,5°<br>(etanol) | *Corydalis cava, decumbens, nobilis, pallida, Stephania glabra* | E. Späth şi colab. (1923); R. H. F. Manske (1940); G. R. Chaudry şi colab. (1952) |
| p.t. 142 °C<br>$[\alpha]_D$ −292°<br>(etanol) | *Corydalis cava, caseana, lutea, micrantha, ochroleuca* | R. H. F. Manske (1938, 1943, 1953) |
| p.t. 148 °C | *Corydalis aurea, ambigua, angustifolia, cava, montana, nobilis, pallida, solida, Stephania glabra* | G. Heyl (1910); T. Q. Chou (1928); R. H. F. Manske (1938, 1942, 1956); H. G. Boit şi H. Ehmke (1959) |
| p.t. 295 °C<br>(clorură) | *Coptis japonica* | Z. Kitasato (1927) |

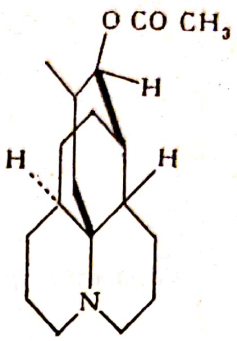
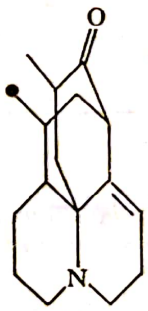
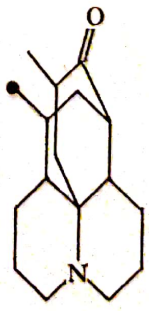
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Xilopinină<br>[(—)-Norcoralidină] | $C_{21}H_{25}O_4N$<br>  |
| *Tipul criptopleurinei*<br>Criptopleurină | $C_{24}H_{27}O_3N$<br>  |
| *Tipul acrifolinei*<br>Acetil-favcetiină | $C_{20}H_{31}O_5N$<br>vezi favcetiina |
| O-Acetil-licoclavină | $C_{20}H_{31}O_4N$<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 182—183 °C<br>$[\alpha]_D$ —297°<br>(cloroform) | *Xylopia discreta* | E. N. Parabirsing (1952); J. Schmutz (1959) |
| p.t. 197—198 °C<br>$[\alpha]_D$—106 °<br>(cloroform) | *Cryptocarya pleurosperma* | de la Lande (1948); E. Gellert (1956) |
| p.t. 117 °C | *Lycopodium fawcetii* | B. H. Burnell şi colab. (1960); F. A. Anet şi N. H. Kahn (1960) |
| p.t. 144—145 °C | *Lycopodium clavatum* | W. A. Ayer şi D. A. Law (1962) |

Scanned with OKEN Scanner

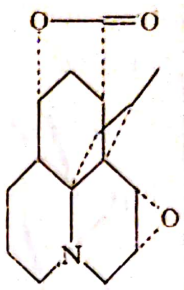
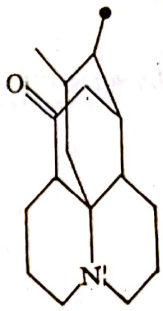
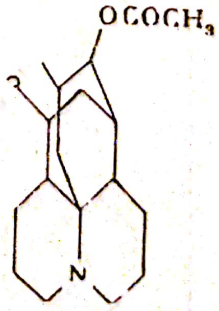
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| O-Acetil-lofolină | $C_{20}H_{31}O_4N$  |
| Acrifolină | $C_{16}H_{22}O_2N$  |
| Anofolină | $C_{16}H_{25}O_2N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 272—273 °C (desc.) (perclorat) | *Lycopodium annotinum* | W. A. Ayer și colab. (1964) |
| p.t. 103 °C $[\alpha]_D$ —264,8° (acetonă) | *Lycopodium annotinum, selago* | R. H. F. Manske și L. Marion (1947); O. Achmatovicz și W. Rodewald (1956); W. N. French și D. B. Mac Lean (1960) |
| p.t. 156—157 °C $[\alpha]_D$ —131° (etanol) | *Lycopodium annotinum* | F. A. Anet și N. H. Kahn (1959, 1960) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Anotinină | $C_{16}H_{21}O_3N$  |
| Clavolonină | $C_{16}H_{25}O_2N$  |
| Desacetil-favcetiină | $C_{16}H_{27}O_2N$ |
| Favcetiină (β-Lofolină) | $C_{18}H_{29}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 232 °C<br>$[\alpha]_D$ −60°<br>(acetonă) | *Lycopodium annotinum* | R. H. F. Manske și L. Marion (1943, 1948); M. Przybylska și F. R. Ahmed (1958) |
| p.t. 238 °C | *Lycopodium clavatum* | R. H. Burnell și D. T. Taylor (1960) |
| p.t. 203—204 °C | *Lycopodium fawcetii* | B. H. Burnell (1959) |
| p.t. 166—167 °C | *Lycopodium fawcetii* | R. H. Burnell (1959); F. A. Anet și N. H. Kahn (1960) |

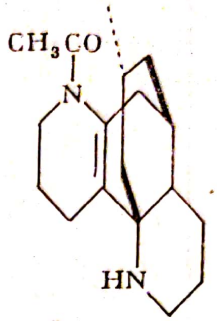
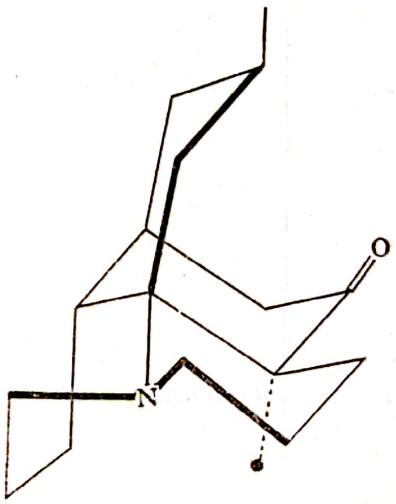
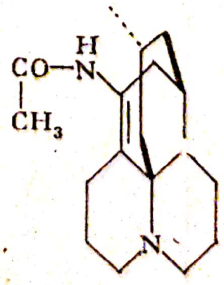
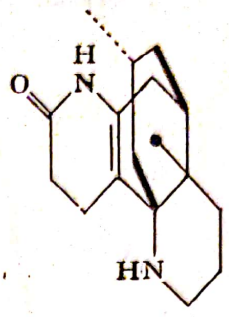
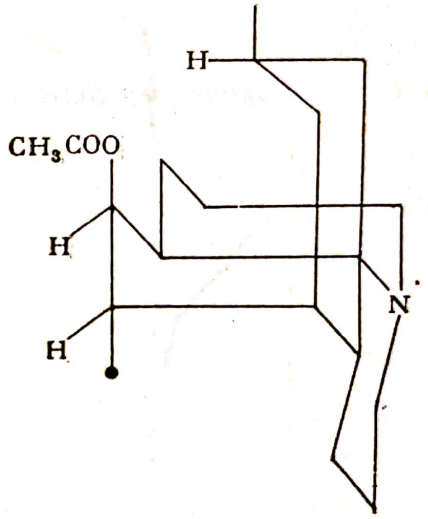
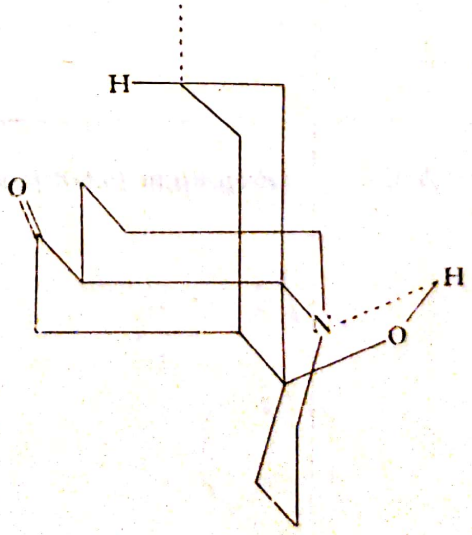
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Flabelidină (Alcaloid L.5.) | $C_{18}H_{28}ON_2$  |
| Flabeliformină | $C_{16}H_{25}O_2N$  |
| Flabelină | $C_{18}H_{28}ON_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 281—282 °C (perclorat) | *Lycopodium flabelliforme* | R. H. F. Manske și L. Marion (1942); S. N. Alam și colab. (1964) |
| p.t. 210—211 °C | *Lycopodium flabelliforme* | M. Curcumelli-Rodostamo și D. B. MacLean (1962) |
| p.t. 185—187,5 °C | *Lycopodium flabelliforme* | J. C. F. Young și D. B. MacLean (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hidroxi-des-N-metil-α-obscurină | $C_{16}H_{24}O_2N_2$  |
| Licoclavină | $C_{18}H_{29}O_3N$  |
| Licodolină | $C_{16}H_{25}O_2N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 300 °C (desc.) | *Lycopodium flabelliforme* | S. N. Alam și colab. (1964) |
| p.t. 212—213 °C | *Lycopodium clavatum* | W. A. Ayer și D. A. Law (1962) |
| p.t. 180 °C $[\alpha]_D$ —121° (acetonă) | *Lycopodium annotinum, fawcetii* și *selago* | R. H. F. Manske și L. Marion (1943); O. Achmatowicz și W. Rodewald (1956); W. A. Ayer și G. G. Iverach (1962) |

Scanned with OKEN Scanner

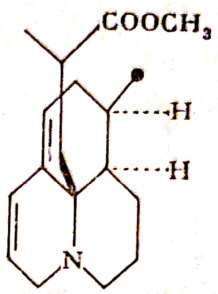
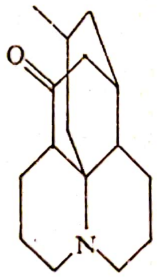
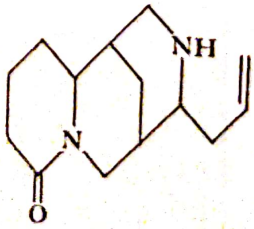
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Liconotină | $C_{17}H_{25}O_3N$   |
| Licopodină | $C_{16}H_{25}ON$   |
| Lofolină (α-Lofolină) | $C_{18}H_{29}O_3N$ epimeră cu favcetiina |
| *Tipul citisinei* | |
| Angustifolină | $C_{14}H_{22}ON_2$   |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 123 °C<br>$[\alpha]_D$ +125° | *Lycopodium annotinum* | F. A. L. Anet și colab. (1964) |
| p.t. 116 °C<br>$[\alpha]_D$ −21°<br>(acetonă) | *Lycopodium complanatum, annotinum, clavatum, densum, lucidum, obscurum, sabinaefolium, selago, tristachum* | K. Bödeker (1881); O. Achmatovicz și Wl. Uzieblo (1938); R. H. F. Manske și L. Marion (1943, 1946); R. H. F. Manske (1953); D. B. Maklean și colab. (1960) |
| p.t. 211−212 °C<br>$[\alpha]_D$ −52°<br>(etanol) | *Lycopodium annotinum* | F. A. Anet și N. H. Kahn (1959, 1960) |
| p.t. 80 °C<br>$[\alpha]_D$ −8°<br>(etanol) | *Lupinus angustifolius, polyphillus, perennis* | M. Wiewiorowski și colab. (1957); F. Bohlmann și E. Winterfeldt (1960) |

Scanned with OKEN Scanner

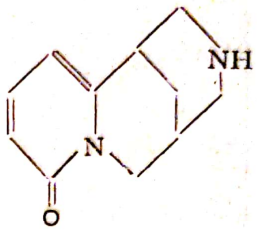
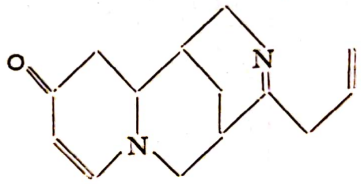
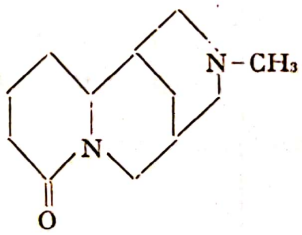
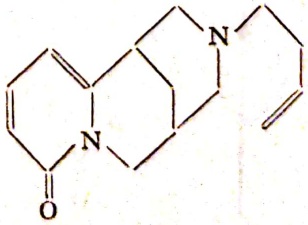
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Citisină (Ulexină, Baptitoxină, Soforină) | $C_{11}H_{14}ON_2$  |
| Dehidroalbină | $C_{14}H_{18}ON_2$  |
| Metil-citisină (Caulofilină) | $C_{12}H_{16}ON_2$  |
| Rombifolină | $C_{15}H_{20}ON_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 153 °C<br>p.f$_2$. 218 °C<br>$[\alpha]_D$ −119° | *Cytisus battandieri* şi alte specii de *Cytisus*, *Anagyris foetida*, *Baptisia minor* şi alte specii de *Baptisia*, *Cladrastris amurensis*, *Euchresta horsfieldii*, *Genista tinctoria* şi alte specii de *Genista*, *Laburnum anagyroides* şi alte speciide *Laburnum*, *Pipanthus nepalensis*, *Sophora speciosa* şi alte specii de *Sophora*, *Templetonia retusa*, *Thermopsis alterniflora* şi alte specii de *Thermopsis*, *Ulex europaeus*, *nanus* | Tl. Scott Gray (1862); M. Leprince şi L. Mounier (1909); E. Späth şi F. Galinovsky (1932); S. S. Norkina şi colab. (1937); E. P. White (1946, 1951); S. P. Pakudina şi S. J. Iunusov (1957); T. Goina şi T. Szanto (1958) |
| p.t. 50 °C<br>$[\alpha]_D$ −103 °<br>(metanol) | *Lupinus albus* | M. Wiewierówski şi Wolińska — Mocydlarz (1964) |
| p.t. 138 °C<br>$[\alpha]_D$ −180°<br>(etanol) | *Caulophyllum thalictroides*, *Anagyris foetida*, *Baptisia australis*, şi alte specii de *Baptisia*, *Cytisus canariensis* şi alte specii de *Cytisus*, *Genista sagittalis* şi alte specii de *Genista*, *Leontice alberti*, *Ormosia stipitata*, *Sophora flavescens* şi alte specii de *Sophora*, *Spartium junceum*, *Thermopsis fabacea* şi alte specii de *Thermopsis* | Power şi Salway (1913); S. S. Norkina şi colab. (1937); E. P. White (1944, (1946, 1951, 1957) |
| ulei<br>p.t. 258 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −232° | *Thermopsis rombifolia* | R. H. F. Manske şi L. Marion (1943); W. F. Cockburn şi L. Marion (1952) |

Scanned with OKEN Scanner

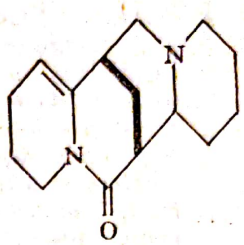
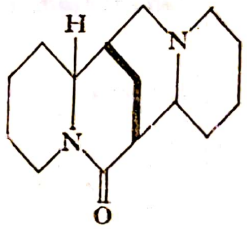
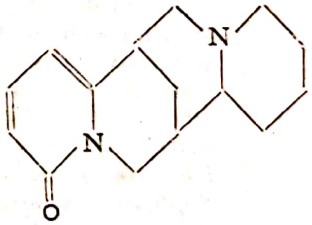
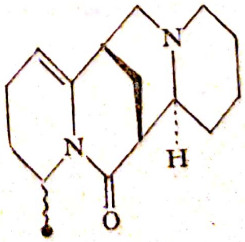
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul sparteinei*<br>(+)-Afilidină | $C_{15}H_{22}ON_2$<br>  |
| (−)-Afilidină | $C_{15}H_{22}ON_2$ |
| Afilină | $C_{15}H_{24}ON_2$<br>  |
| Anagirină (Monolupină, Rombinină) | $C_{15}H_{20}ON_2$<br>  |
| Argirolobină | $C_{15}H_{22}O_2N_2$<br>  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 112—113 °C<br>$[\alpha]_D$ +6,5°<br>(metanol) | *Anabasis aphylla* | A. P. Orehov și G. P. Menșikov (1931); F. Galinovsky și colab. (1957) |
| p.t. 101—106 °C<br>$[\alpha]_D$ —9,1°<br>(etanol) | *Argyrolobium megarhizum* | Y. Tsuda și L. Marion (1964) |
| p.t. 52—53 °C<br>$[\alpha]_D$ +10°<br>(metanol) | *Anabasis aphylla* | A. P. Orehov și G. P. Menșikov (1932); F. Bohlmann și colab. (1957) |
| p.$f_4$ 210—215 °C<br>$]\alpha]_D$ —165,3°<br>(etanol) | *Anagyris foetida, Ammodendron conolbyi, Baptisia minor* și alte specii de *Baptisia, Cytisus linifolius, Genista monosperma* și alte specii de *Genista, Lupinus caudatus* și alte specii de *Lupinus, Sophora chrysophylla* și alte specii de *Sophora, Spartium junceum, Termopsis lanceolata, rhombifolia, Ulex europaeus, nanus* | E. Hardy și N. Galois (1888); A. P. Orehov și colab. (1934, 1935); S. S. Norkina și colab. (1937); F. Galinovski și E. Stern (1944); E. P. White (1944, 1946, 1951, 1957); L. H. Briggs și colab. (1960) |
| p.t. 168—169 °C<br>$[\alpha]_D$ +13,3°<br>(cloroform) | *Argyrolobium megarhizum* | Y. Tsuda și L. Marion (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

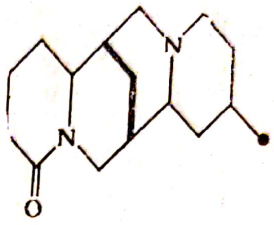
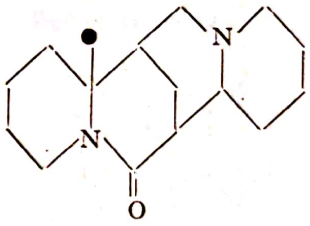
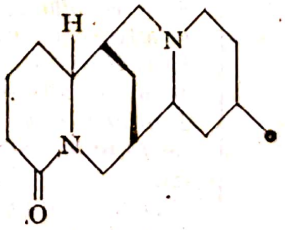
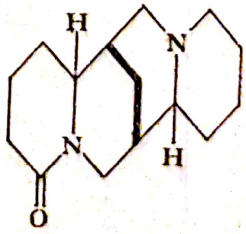
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Baptifolină (Alcaloid P.3) | $C_{15}H_{20}O_2N_2$  |
| Hidroxi-afilină | $C_{15}H_{24}O_2N_2$  |
| Hidroxi-lupanină (Octalupină) | $C_{15}H_{24}O_2N_2$  |
| (+)-α-Izolupanină | $C_{15}H_{24}ON_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 210 °C<br>$[\alpha]_D$ −148°<br>(etanol) | *Baptisia perfoliata, minor, Sophora flavescens* | L. Marion şi F. Turcotte (1948); F. Bohlmann şi colab. (1958) |
| p.t. 165—167 °C<br>$[\alpha]_D$ +39°<br>(metanol) | *Anabasis aphylla* | A. S. Sadikov şi R. N. Nuriddinov (1956) |
| p.t. 173—174 °C<br>$[\alpha]_D$ +64° | *Lupinus polyphyllus* şi alte specii de *Lupinus, Cytisus scoparius* | G. F. Bergh (1904); M. Ueno (1930); J. F. Couch (1939); L. Marion şi B. Douglas (1951); F. Bohlman şi colab. (1958). |
| p.t. 75—76 °C<br>$[\alpha]_D$ +66°<br>(etanol) | *Lupinus angustifolius, caudatus, sericeus* | K. Winterfeld şi A. Kneuer (1931); L. Marion şi colab. (1951, 1953); K. Winterfeld şi H. Pies (1957) |

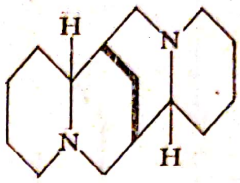
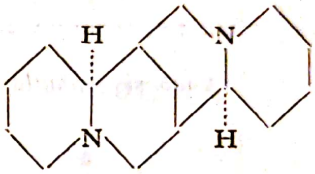
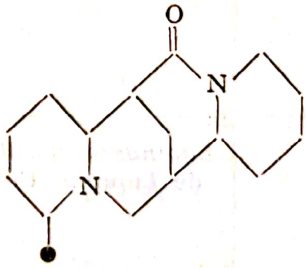
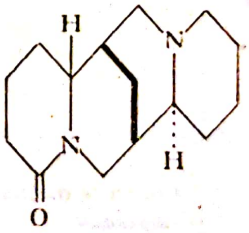
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-α-Izosparteină (Genisteină) | $C_{15}H_{26}N_2$  |
| (—)-β-Izosparteină (Pusilină, Spartalupină) | $C_{15}H_{26}N_2$  |
| Lupanolină | $C_{15}H_{24}O_2N_2$  |
| (+)-Lupanină | $C_{15}H_{24}ON_2$  |
| (—)-Lupanină (Hidrorombinină) | $C_{15}H_{24}ON_2$ |
| (±)-Lupanină | $C_{15}H_{24}ON_2$ |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 96—117 °C (monohidrat) $[\alpha]_D$ −56° (metanol) (monohidrat) | *Cytisus scoparius, Lupinus caudatus* | A. Valeur (1913, 1918); L. Marion şi colab. (1951); F. Bohlmann şi colab. (1957) |
| p.t. 32 °C $[\alpha]_D$ −15° (etanol) | *Lupinus marianus, andersonii, pusillus, sericeus* | J. F. Couch (1924, 1940); L. Marion şi Fenton (1948); R Greenhalgh şi L. Marion (1956) |
| p.t. 174—176 °C $[\alpha]_D$ +31° (etanol) | *Lupinus sericeus* | L. Marion şi colab. (1953) |
| p.t. 44 °C $[\alpha]_D$ +80° (etanol) | *Lupinus angustifolius, barbiger, caudatus* şi alte specii de *Lupinus, Cytisus caucasicus* şi alte specii de *Cytisus, Leontice evers mannii, Podalyria sericea, Virgilia capensis* | M. Hagen (1885); J. Ranedo (1923); K. Winterfeld şi A. Kneur (1931); E. P. White (1946); S. Iu. Iunusov şi L. G. Sorokina (1949) |
| p.t. 44 °C $[\alpha]_D$ −80° (etanol) | *Lupinus macounii, pusillus, Baptisia versicolor, Podalyria caliptrata* | G. R. Clemo şi colab. (1931); L. Marion şi Y. Ouellet (1948); F. Turcotte şi colab. (1953) |
| p.t. 98 °C | *Lupinus albus* şi alte specii de *Lupinus, Podalyria buxifolia, Virgilia capensis* | A. Soldaini (1892); L. Marion (1950); E. P. White (1957) |

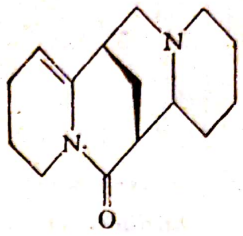
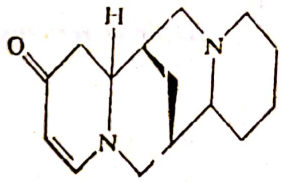
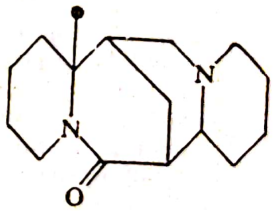
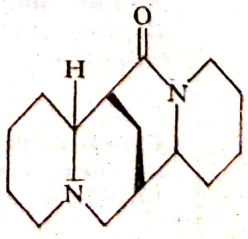
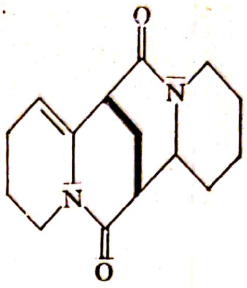
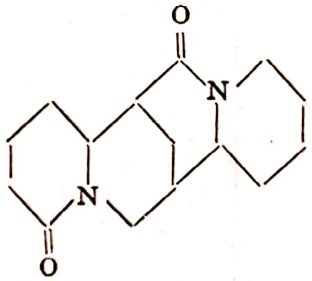
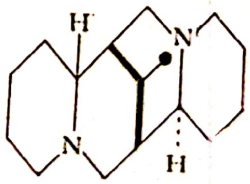
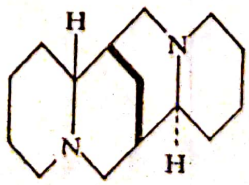
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Monspesulanină | $C_{15}H_{23}CN_2$  |
| Multiflorină (Alcaloid LV—1) | $C_{15}H_{22}ON_2$  |
| Oxiafilină | $C_{15}H_{20}O_2N_2$  |
| (+)-Oxisparteină (17-Oxosparteină) | $C_{15}H_{24}ON_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 101 °C<br>$[\alpha]_D$ +117°<br>(etanol) | *Cytisus monspessulanus* | E. P. White (1946, 1951, 1964) |
| p.t. 107—108 °C<br>$[\alpha]_D$ —270°<br>(etanol) | *Lupinus varius, multiflorus* | W. D. Crow şi N. V. Riggs (1955); J. Comin şi V. Deulofeu (1959); W. D. Crow (1959) |
| p.t. 165—167 °C<br>$[\alpha]_D$ +39,2° | *Anabasis aphylla* | A. S. Sadîkov şi R. N. Nuriddinov (1960) |
| p.t. 87 °C<br>$[\alpha]_D$ +10°<br>(etanol) | *Genista monosperma* | E. P. White (1957); F. Bohlmann (1958) |



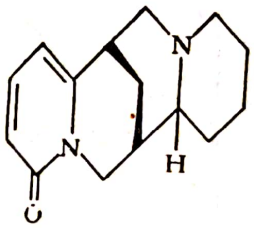
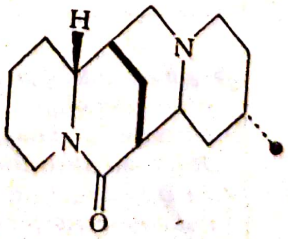
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Oxoafilidină | $C_{15}H_{20}O_2N_2$  |
| (+)-Oxolupanină | $C_{15}H_{22}O_2N_2$  |
| Retamină | $C_{15}H_{26}ON_2$  |
| (+)-Sparteină (Pachicarpină) | $C_{15}H_{26}N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 182—184°C<br>$[\alpha]_D$ −21,5° | *Anabasis aphylla* | R. N. Nuriddinov şi A. S. Sadikov (1956, 1960) |
| p.t. 155,5C°<br>$[\alpha]_D$ +139°<br>(etanol) | *Lupinus angustifolius, polyphillus* | M. D. Bratek şi M. Wiewiorowski (1959); F. Bohlmann şi E. Winterfeldt (1960) |
| p.t. 168 °C<br>$[\alpha]_D$ +43°<br>(etanol) | *Genista sphaerocarpa, raetam, aethnensis* | Battandrier şi Th. Malosse (1897); E. P. White (1946); F. Sandberg (1957); Fraga şi colab. (1960) |
| $p.f._{745}$ 326°C<br>$[\alpha]_D$ +170°<br>(etanol) | *Sophora pachycarpa, Ammodendron conollyi, Ammothamnus lehmanni, Anagyris foetida, Baptisia australis*, şi alte specii de *Baptisia, Cytisus caucasicus, Genista monosperma* şi alte specii de *Genista, Hovea acutifolia, longifolia, Leontice eversmannii, Thermopsis lanceolata* | M. Hagen (1885); A. P. Orehov şi N. F. Proskurnina (1935); A. S. Sadikov şi G. V. Lazurevskii (1943); L. Marion şi colab. (1948); S. Iu. Iunusov şi Plehanova (1957); F. Bohlmann şi colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (−)-Sparteină (Lupinidină) | $C_{15}H_{26}N_2$ |
| (±)-Sparteină | $C_{15}H_{26}N_2$ |
| (+)-Termopsină | $C_{15}H_{20}ON_2$  |
| (−)-Termopsină | $C_{15}H_{20}ON_2$ |
| Virgilină | $C_{15}H_{24}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f.$_{745}$ 326°C<br>$[\alpha]_D$ −170°<br>(etanol) | *Cytisus scoparius* şi alte specii de *Cytisus*, *Adenocarpus argyrophyllus*, şi alte specii de *Adenocarpus*, *Chelidonium majus*, *Lupinus albus* şi alte specii de *Lupinus*, *Pipthantus nanus*, *Ormosia dasycarpa* | Stenhouse (1851); E. Späth şi E. Kuffner (1931); S. S. Norkina şi A. P. Orehov (1937); A. Kroffer-Herrera (1944); A. de Lama şi I. Ribas (1953); R. T. Clarke şi M. F. Grundon (1960) |
| p.f.$_1$ 145°C | *Cytisus proliferus*, *Adenocarpus hispanicus* | E. P. White (1943, 1951); I. Ribas şi A. de Lama (1953) |
| p.t. 207°C<br>$[\alpha]_D$ +155°<br>(etanol) | *Lupinus carymbosus*, *caudatus* | J. F. Couch (1934); L. Marion şi colab. (1951) |
| p.t. 207°C<br>$[\alpha]_D$ −155°<br>(etanol) | *Thermopsis lanceolata*, *rhombifolia* | A. P. Orehov şi colab. (1933); R. H. F. Manske şi L. Marion (1943) |
| p.t. 247—248°C<br>$[\alpha]_D$ −46°<br>(etanol) | *Virgilia capensis*, *oroboides* | E. P. White (1946) G. C. Gerrans şi J. Harley-Mason (1963, 1964) |

Scanned with OKEN Scanner

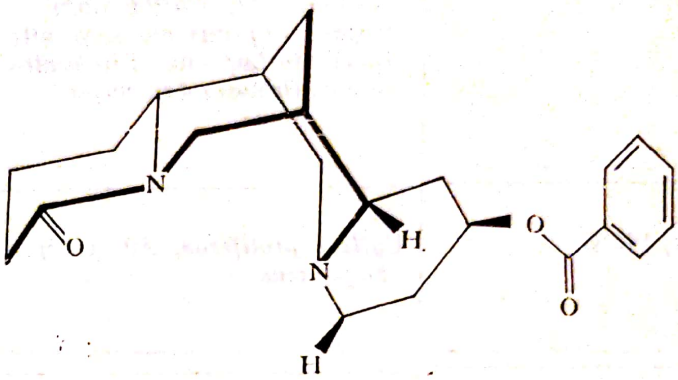
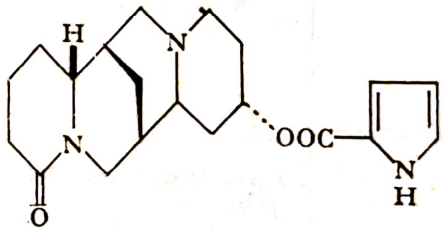
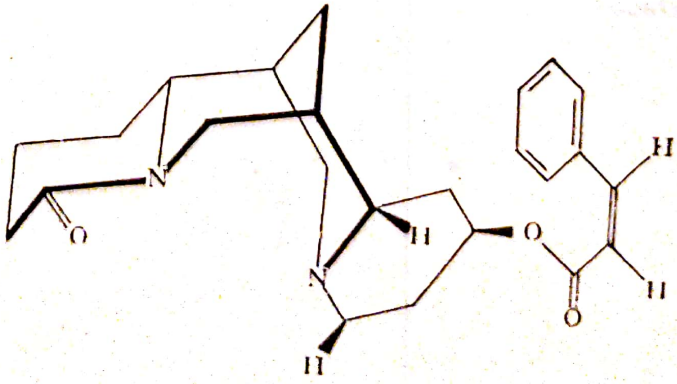
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Esteri de tipul sparteinei*<br>(+)-13-Benzoil-oxi-lupanină | $C_{22}H_{28}O_3N$<br>  |
| Calpurnină | $C_{20}H_{27}O_3N_3$<br>  |
| (+)-13-cis-Cinamoil-oxi-lupanină | $C_{24}H_{30}O_3N_2$<br>  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 205°C<br>$[\alpha]_D$+35°<br>(cloroform) | *Lupinus albus* | M. D. Bratek şi M. Wiewiórowska (1963) |
| p.t. 152—154°C<br>$[\alpha]_D$+59°<br>(cloroform) | *Calpurnia subdecandra* | A. Goosen (1963) G. C. Gerrans şi J. Harley-Mason (1964) |
| p.t. 145°C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$+26,1°<br>(cloroform) | *Lupinus angustifolius* | M. D. Bratek şi M. Wiewiórowska (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

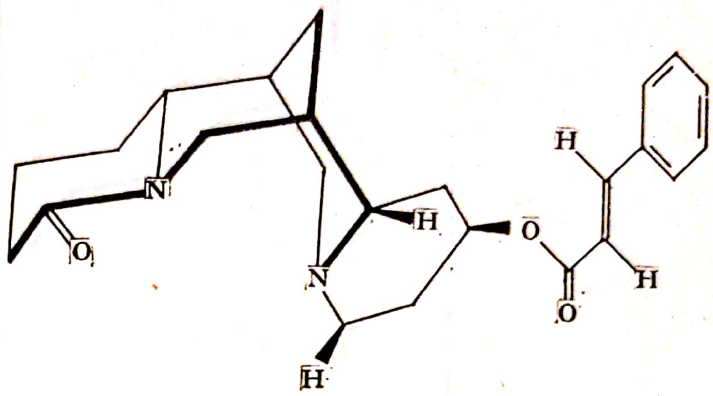
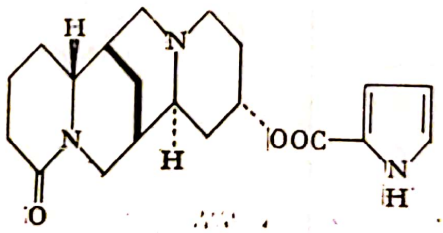
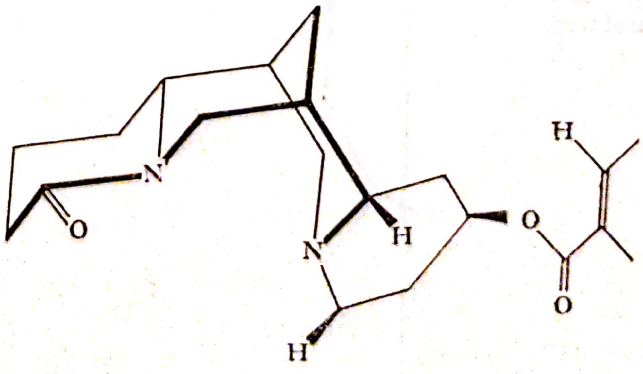
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-13-trans-Cinamoil-oxi-lupanina | $C_{24}H_{30}O_3N_2$  |
| Oroboidină | $C_{20}H_{27}O_3N_3$  |
| (+)-13-Tigloil-oxi-lupanina | $C_{20}H_{30}O_3N_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 165—166°C<br>$[\alpha]_D$+42°<br>(cloroform) | *Lupinus angustifolius* | M. D. Bratek şi M. Wiewiórowska (1963) |
| | *Virgilia oroboides* | G. C. Gerrans şi J. Harley-Mason (1963) |
| p.t. 240 °C<br>(perclorat)<br>$[\alpha]_D$+28,1°<br>(cloroform) | *Lupinus polyphyllus, angustifolius, albus* | F. Bohlmann şi colab. (1963); M. D. Bratek şi M. Wiewiórowska (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

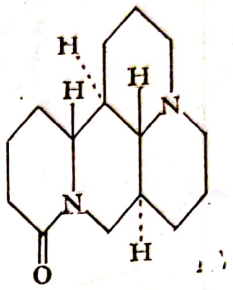
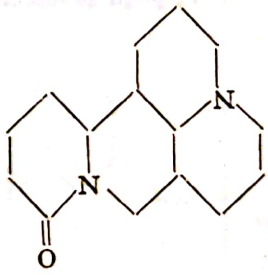
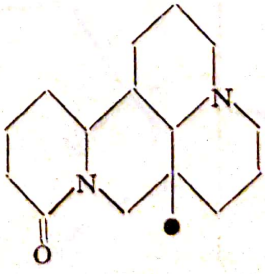
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul matrinei* | |
| Izoleontină | $C_{15}H_{24}ON_2$  |
| Matrină (Sofocarpidină) | $C_{15}H_{24}ON_2$  |
| N-oxidul matrinei (Oxymatrină, Ammotamnină) | $C_{15}H_{24}O_2N_2$ |
| Soforanol | $C_{15}H_{24}O_2N_2$  |

*Tabela 63 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 107—108°C<br>$[\alpha]_D$ −78°<br>(etanol) | *Leontica eversmanii* | T. F. Platonova şi colab. (1953); T. F. Platonova şi A. D. Kuzovkov (1956) |
| v. p. 1888<br>$[\alpha]_D$ +40° | *Sophora flavescens, pachicarpa* şi alte specii de *Sophora* | Nagai (1899); H. Kondo şi colab. (1928, 1929, 1931, 1935); A. P. Orehov şi N. F. Proskurnina (1935); K. Tsuda (1936); L. H. Briggs şi W. E. Russell (1942); K. Tsuda şi H. Meshima (1957, 1958) |
| p.t. 162—163°C<br>(hidratată)<br>$[\alpha]_D$ +48,2° | *Sophora flavescens, Ammothamnus lehmanni, songoricus* | E. Ochiai şi R. Ito (1938); A. S. Sadikov şi G. V. Lazurevski (1943; A. P. Iakovleva şi colab. (1959) |
| p.t. 171 °C<br>$[\alpha]_D$ +66° | *Sophora flavescens* | F. Bohlmann şi colab. (1958) |

Scanned with OKEN Scanner

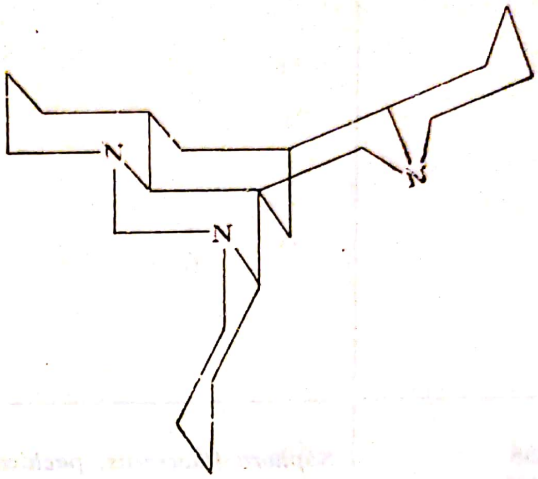
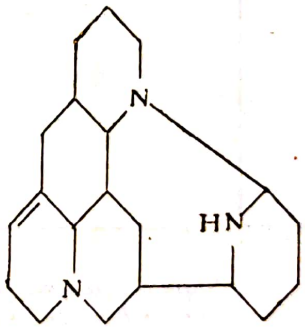
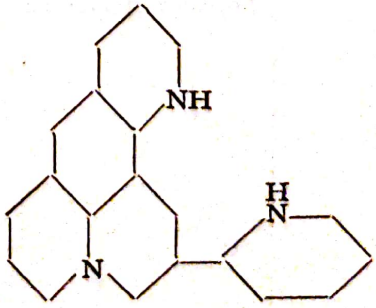
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Alte tipuri de alcaloizi chinolizidinici* | |
| Jamină | $C_{21}H_{35}N_3$  |
| Ormojanină | $C_{20}H_{31}N_3$  |
| Ormosanină | $C_{20}H_{35}N_3$  |

*Tabela 63 (continuare)*

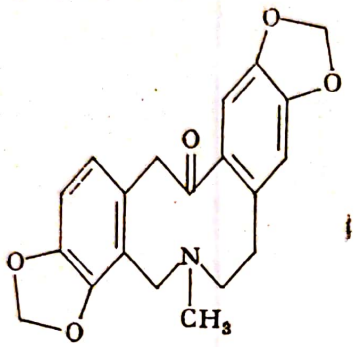
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 153—154°C | *Ormosia panamensis, jamaicensis* | P. Naegeli şi colab. (1963); I. L. Karle şi J. Karle (1963) |
| p.t. 124—126°C<br>$[\alpha]_D$ −143°<br>(etanol) | *Ormosia jamaicensis* | C. H. Hassall şi E. M. Wilson (1961); Z. Valenta şi colab. (1963) |
| p.t. 178 °C<br>$[\alpha]_D$ +3°<br>(cloroform) | *Ormosia avilensis, jamaicensis* | H. A. Lloyd şi E. C. Harning (1958); Z. Valenta şi colab. (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

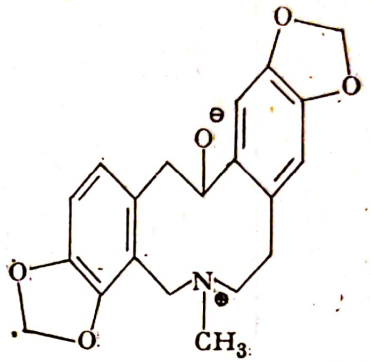
## ALCALOIZI DE TIPUL PROTOPINEI

O grupă aparte formează alcaloizii de tipul protopinei, care se găsesc în *Papaveraceae*, *Berberidaceae*, *Lutaceae*, dar mai ales în diferite specii de *Corydalis*.

Aşa cum se vede din formula protopinei, caracteristică pentru alcaloizi de acest tip este prezenţa unui ciclu de zece atomi, dintre care unul de azot. Un asemenea ciclu nu reprezintă un heterociclu clasic, motive pentru care unii autori consideră aceşti alcaloizi ca derivaţi neheterociclici.



Protopină



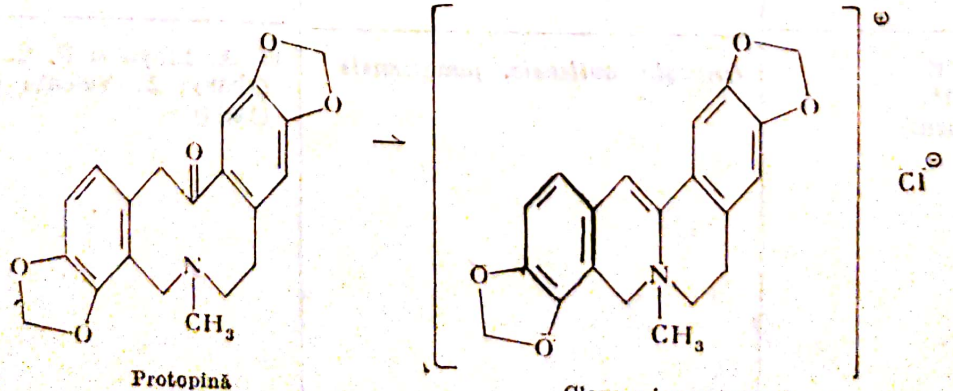
Forma mezomeră amfionică a protopinei

Cercetările mai noi au arătat însă că substanţele de acest tip pot să reacţioneze şi sub o formă mezomeră, amfiionică. La această concluzie s-a ajuns în urma studiului spectrelor în IR (F. A. L. Anet şi colab., 1953 şi alţii). Astfel legătura dintre alcaloizii de tipul berberinei şi cei cu structura protopinei apare evidentă.

**Protopina** (**fumarina**) se găseşte în foarte numeroase plante. În afară de unele specii de *Corydalis* e de menţionat *Dycentra spectabilis*, care este cea mai bună sursă, conţinînd 1% protopină. Pentru prima dată a fost obţinută din frunzele de *Fumaria officinalis* (Peschier, 1832) dîndu-i-se numele de fumarină. Mai tîrziu (J. O. Schlotterbeck, 1900), s-a dovedit că fumarina este identică cu protopina izolată în cantitate mică din opiu de O. Hesse în 1870.

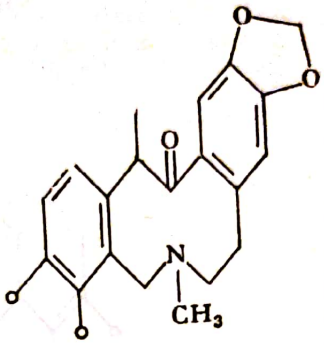
Cristalizează în două forme: prisme monocline (p. t. 210—211°C corectat) sau ace împîslite (p. t. 205—206°C).

Înrudirea protopinei cu alcaloizii chinolizidinici de tipul berberinei o dovedeşte posibilitatea de a fi trecută în clorura izoprotopinei



Protopină — Clorura izoprotopinei

Tot din *Corydalis* au mai fost izolate **criptopina** care se găseşte în cantităţi mici şi în tutun (0,08%), **coricavidina, coricavamina** şi **coricavina.** Pentru ultimii trei alcaloizi este caracteristică prezenţa unui metil legat de carbonul vecin funcţiunii cetonice. Coricavamina este o substanţă optic activă care prin încălzire trece în coricavină, forma racemică a coricavaminei (E. Späth şi H. Holter, 1927).



Coricavidină

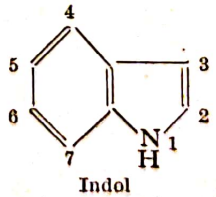
S-a izolat apoi din *Chelidonium majus* **alocriptopina** sub două forme izomorfe α- şi β-**alocriptopina** numite mai demult β- respectiv γ-homochelidonine. S-a renunţat însă la vechea nomenclatură atunci cînd cercetările au putut arăta înrudirea structurală mult mai strînsă a alocriptopinei cu criptopina decît cu chelidonina.

Forma α se găseşte în *Bocconia cordata* şi *Adlumina cirrhosa*, iar forma β în *Zanthoxylum brachyacanthum.*

În tabela 64 sînt date alte indicaţii privind alcaloizii de tipul protopinei.

## ALCALOIZI CU NUCLEU INDOLIC

În molecula unui mare număr de alcaloizi se găseşte indolul — sau derivaţii lui hidrogenaţi — de cele mai multe ori ca şi componenţi ai unor sisteme policiclice.

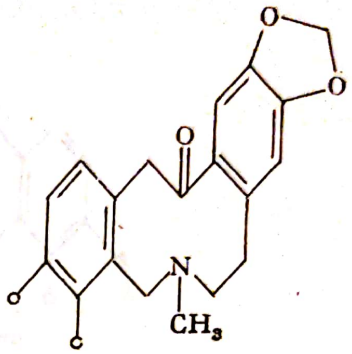
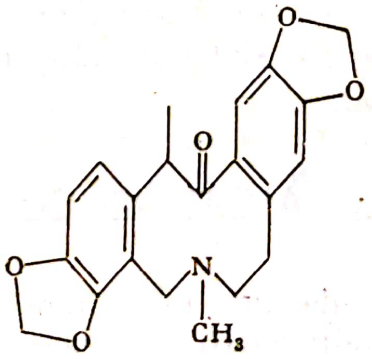
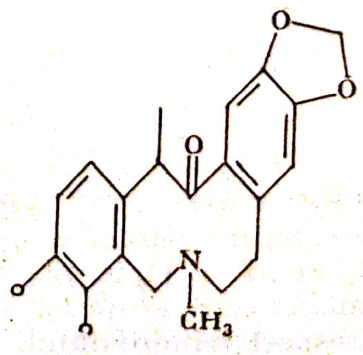


Indol

**Indolul** însuşi a fost găsit pentru prima dată în uleiul obţinut din florile de iasomie, iar mai tîrziu şi în alte surse de natură vegetală. **Scatolul** (3-metilindolul) apare şi el în plante.

Între alcaloizii ce se grupează aici, unii sînt derivaţi ai indolului, alţii ai oxindolului respectiv indoxilului.

*Tabela*
**Alcoloizi de**

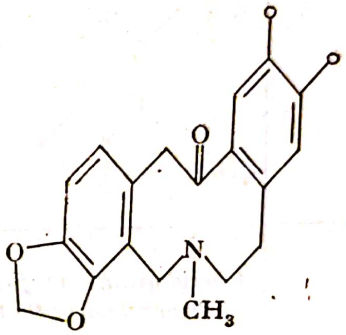
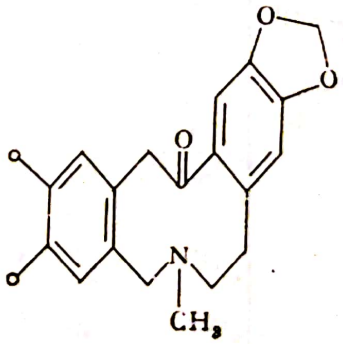
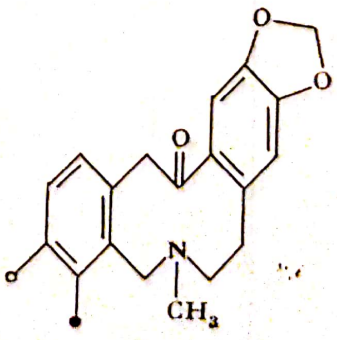
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| α-Alocriptopină (β-Homochelidonină) | $C_{21}H_{23}O_5N$  |
| β-Alocriptopină (γ-Homochelidonină) | vezi forma α |
| Coricavamină | $C_{21}H_{21}O_5N$  |
| (+)-Coricavidină | $C_{22}H_{25}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

64

**tipul protopinei**

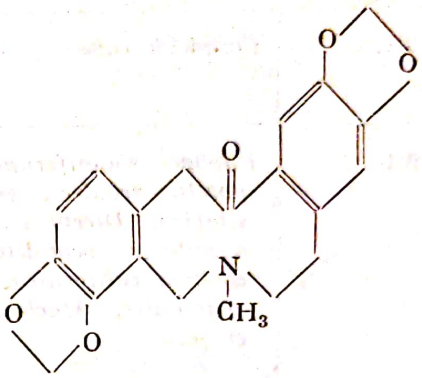
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 159—160°C | *Chelidonium majus, Sanguinaria canadensis, Macleya cordata, Bocconia cordata, Corydalis aurea, Dicentra oregana* etc. | E. Schmidt și F. Selle (1890); R. Fischer (1901); J. Gadamer (1919) |
| p.t. 170—171°C ($1/2H_2O$) | *Chelidonium majus, Zanthoxylum brachyacanthum* | E. Schmidt și F. Selle (1890); R. Fischer (1901); J. Gadamer (1919) |
| p.t. 149°C $[\alpha]_D$+166,6° (cloroform) | *Corydalis cava* | J. Gadamer (1902); F. v. Bruchhausen (1925); E. Späth și H. Holter (1927) |
| p.t. 212—213°C $[\alpha]_D$+203° (cloroform) | *Corydalis cava* | J. Gadamer (1911) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Coricavidină | $C_{22}H_{25}O_5N$ |
| Coricavină [(±)-Coricavamină] | $C_{21}H_{21}O_5N$ vezi coricavamina |
| Criptopină (Criptocavină) | $C_{21}H_{23}O_5N$  |
| Fagarină II | $C_{21}H_{23}O_5N$  |
| Hunemanină | $C_{20}H_{21}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 64 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 194°C | *Corydalis cava* | F. v. Bruchhausen (1925); T. R. Govindachari și S. Rajandurai (1957) |
| p.t. 216—217°C | *Corydalis cava* | M. Freund și W. Josephy (1893); G. O. Gaebel (1910) |
| p.t. 218—219°C | *Papaver somniferum, Corydalis nobilis, scouleri, sempervirens, sibirica, Dicentra chrysantha, cucullaria, ochroleuca, Eschscholtzia californica, Fumaria officinalis, Macleaya microcarpa* | T. și H. Smith (1857); A. Pictet și G. H. Kramers (1910); R. H. F. Manske (1937, 1939); A. F. Thomas și colab. (1955) |
| p.t. 198—199°C | *Fagara coca* | C. A. Redemann și colab. (1949); J. Connin și V. Deulofeu (1959) |
| p.t. 209°C | *Hunemannia fumariaefolia* | R. H. F. Manske și colab. (1942) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Protopină (Fumarină, Macleină) | $C_{20}H_{19}O_5N$  |

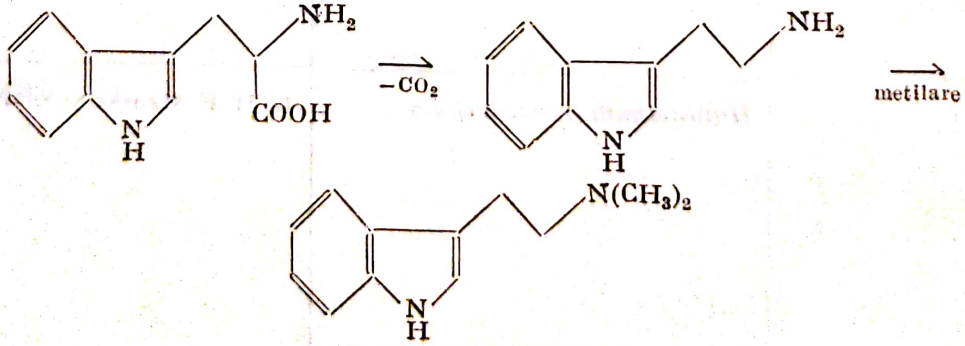
## DERIVAȚI AI INDOLULUI

Cei mai numeroşi sînt derivaţii indolului, dintre care un număr relativ mic prezintă heterociclul de bază necondensat cu alte cicluri, marea majoritate conţin un schelet policiclic uneori cu o structură foarte complicată.

### CU INDOLUL NECONDENSAT CU ALTE CICLURI

Se pot încadra în această grupă trei tipuri de alcaloizi.

**Tipul triptaminei.** Alcaloizii de acest tip sînt amine alifatice ale indolului. Ei provin în general din triptofan sau 5-hidroxi-triptofan, în urma unor procese de degradare în care sînt implicate reacţii de decarboxilare, metilare etc. În schema de mai jos este redată trecerea de la triptofan la N. N-dimetil-triptamină




N. N-Dimetil-triptamină

În afara **triptaminei, 5-hidroxi-triptaminei** şi derivaţilor lor metilaţi e cunoscută şi **gramina**, obţinută pentru prima dată din orzul încolţit şi alte graminee (H. v. Euler şi H. Hellstrom, 1923). Donaxina izolată din *Arunda*

*Tabela 64 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 206—207°C | *Papaver somniferum* şi alte specii de *Papaver*, *Adlumia cirhosa*, *Argemone mexicana*, *Bacconia cordata* şi alte specii de *Bacconia*, *Chelidonium majus*, *Corydalis*, *Dicentra canadensis* şi alte specii de *Dicentra*, *Dentromecon rigidum*, *Dicranostigma franchetianum*, *Eschscholtzia californica*, *Fumaria parviflora* şi alte specii de *Fumaria*, *Glaucium corniculatum* şi alte specii de *Glaucium*, *Hypecoum trilobum* şi alte specii de *Hypecoum*, *Nandina domestica*, *Meconopsis aculeata* şi alte specii de *Meconopsis*, *Sanguinaria canadensis* | O. Hesse (1872); I. Gadamer (1901); R. H. F. Manske (1933, 1943, 1946); T. F. Platonova şi colab. (1956); H. G. Boit şi H. Ehmke (1959); J. Slavik (1959, 1960) |

*donax* s-a dovedit a fi identică cu gramina (A. P. Orehov şi S. S. Norkina, 1937). Cercetări care au folosit $^{14}C_{(\beta)}$ -triptofanul au arătat că şi gramina provine din acest aminoacid (E. Leete şi L. Marion, 1953).

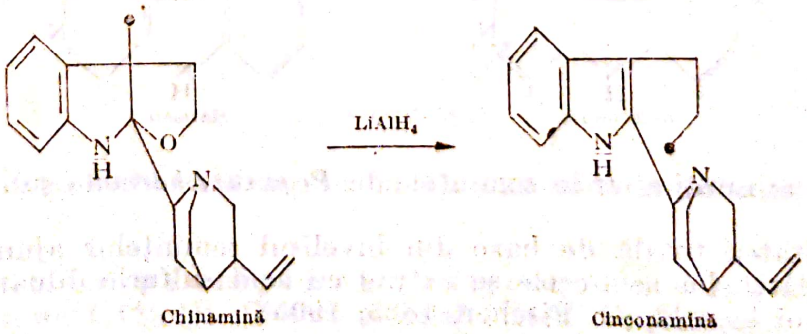
Sînt cunoscuţi şi N-oxizii unora din aminele terţiare, ce se încadrează aici (ex. **bufotenin N-oxidul**).

Din cîteva specii de *Psilocyba* s-a izolat **psilocina** alături de un ester fosforic al ei, **psilocibina**.

**Tipul cinconaminei.** În molecula acestor baze apare ciclul chinuclidinic, întîlnit şi la alţi alcaloizi din *Cinchona* şi *Remijia*, cu care de altfel coexistă.

**Cinconamina** este înrudită configurativ cu cinconina, ceea ce rezultă între altele din posibilitatea de a trece printr-o succesiune de reacţii de la dihidro-cinconină la dihidro-cinconamină (E. Ochiai şi M. Iohikawa, 1958).

**Chinamina** conţine de fapt un ciclu tetrahidrofuranic condensat cu unul indolic. A fost însă amintită aici avînd în vedere corelaţia dintre cele două substanţe. Astfel prin reducere cu $LiAlH_4$, chinamina se transformă în cinconamină (R. Goutarel şi V. Prelog, 1950)




Chinamină Cinconamină

**Tipul mesembrinei.** În mai multe specii de *Mesembryanthemum* se găsesc **mesembrina** şi **mesembreina** a căror structură a fost stabilită abia în ultima vreme (A. Popelak şi colab., 1960). În moleculele lor, de ciclul indolic hidrogenat se leagă radicalul fenil.

## CU INDOLUL CONDENSAT CU ALTE CICLURI

DERIVAŢI TRICICLICI. Aparţin acestor derivaţi patru tipuri de alcaloizi.

**Tipul fisoveninei,** în care cel de al treilea ciclu este tetrahidrofuranul. **Fisoveninei** — izolată încă în 1911 — i s-a stabilit structura abia în ultima vreme (B. Robinson, 1964).

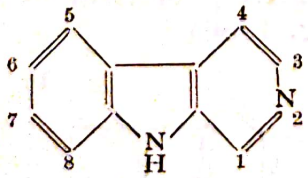
**Tipul fisostigminei.** Nucleul indolic parţial hidrogenat, condensat cu cel pirolidinic, se întîlneşte în molecula fisostigminei şi geneserinei, izolate din fructul de *Physostygma venenosum* (sămînţa de calabar).

**Fisostigmina** (**eserina**) a fost identificată şi în seminţele de *Mucuna cylindrosperma.* Pentru izolarea ei se porneşte de la sămînţa de calabar, unde se găseşte în cantităţi mici, circa 0,1 %, fin măcinată, amestecată cu carbonat de sodiu, din care se extrage cu eter (J. Schwyzer, 1927). Are proprietatea de a cristaliza în două forme : o formă care se topeşte la 86—87°C, instabilă şi altă formă cu p. t. 105—106°C, stabilă. Se dizolvă greu în apă, uşor însă în etanol, eter etc. Soluţiile sînt sensibile la lumină şi aer colorîndu-se în roşu. Încălzirea la temperaturi mai ridicate ca şi prezenţa metalelor, în special a fierului, duce la o alterare a substanţei, fapt de care trebuie să se ţină seama la prepararea eserinei.

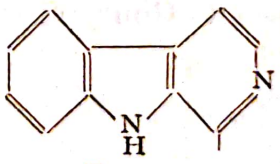
Este o substanţă toxică, acţionînd direct asupra sistemului nervos central. Determină o micşorare a pupilei, acţiune ce poate fi folosită la identificarea ei.

**Geneserina** este N-oxidul fisostigminei, la care se poate ajunge şi prin tratarea eserinei cu apă oxigenată.

**Tipul harmanului.** Alcaloizii de acest tip sînt derivaţi ai β-carbolinei. Harmanul este 1-metil-β-carbolina.



β-Carbolină



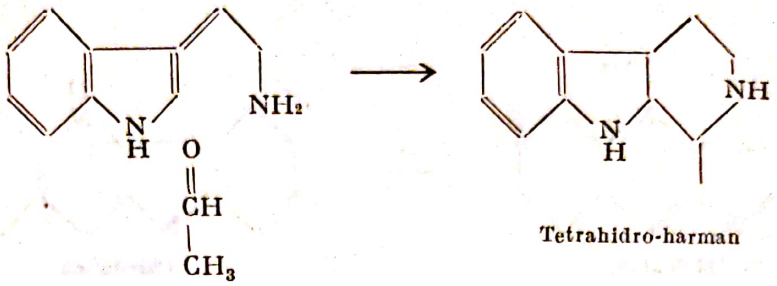
Harman

Cei mai mulţi apar în seminţele de *Peganum harmala* sub forma fosfaţilor.

Cantitatea totală de baze din învelişul seminţelor ajunge la 4%. Pentru izolarea lor seminţele se extrag cu acid sulfuric diluat, mai întîi la rece, apoi la cald (O. Fischer, 1885, 1905).

Scanned with OKEN Scanner

Alcaloizii de acest tip iau naştere probabil din triptamină. Obţinerea tetrahidro-harmanului în „condiţii fiziologice" (pH 5—6, t = 25°C) în urma condensării aldehidei acetice cu triptamina este un argument pentru această presupunere

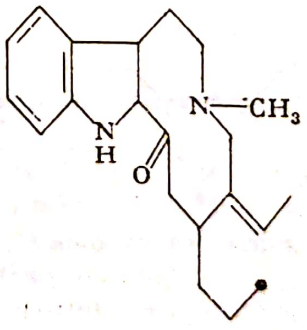



Tetrahidro-harman

**Harmanul** a fost găsit în mai multe plante, dîndu-i-se diverse denumiri. Din coaja de *Arariba rubra*, R. Rieth (1861) izolează aribina, iar din coaja de *Symplocos racemosa*, O. Hesse (1878) izolează loturina. Cercetări întreprinse de E. Späth (1919), au arătat identitatea celor două substanţe cu harmanul. În stare pură se obţine prin sublimare, sau recristalizare din benzen. Are un gust amar foarte accentuat.

**Harmina** se găseşte în cantitate de 3% în rădăcina de *Peganum harmala*. Banisterina izolată din *Banisteria caapi* şi iageina din drogul cunoscut sub numele de yaje (E. Merck, 1928) sînt identice cu harmina. Substanţa este optic inactivă şi se dizolvă greu în apă, etanol şi eter.

**Tipul burnamicinei.** Componenta caracteristică alcaloizilor de acest tip este un ciclu de zece atomi, care se întîlneşte şi la alcaloizii de tipul protopinei. Alături de **burnamicină** e menţionată aici şi **picrafilina** — deşi are în moleculă patru cicluri — avînd în vedere înrudirea lor genetică foarte plauzibilă.



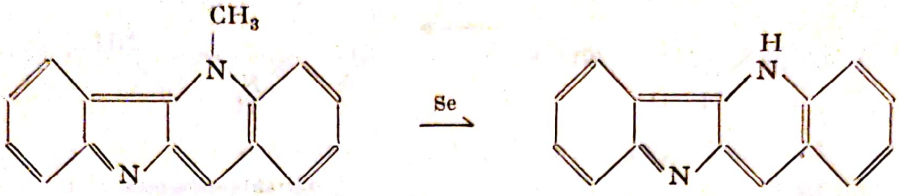

Burnamicină

DERIVAŢI TETRACICLICI. Se încadrează aici numeroase tipuri de alcaloizi.

**Tipul criptolepinei.** În *Cryptolepis triangularis* se găseşte în cantitate de 1,4% (E. Gellert şi colab., 1951) **criptolepina**. Din etanol

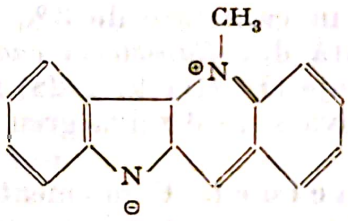
apos cristalizează cu două molecule de apă, sub forma unor ace de culoare violet închisă.

Prin dehidrogenare cu seleniu dă naştere la nucleul de bază, chindolina



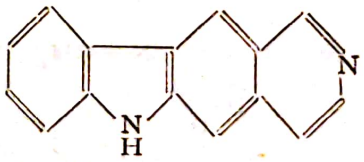

Criptolepină — Chindolină

Spectrul în UV este analog cu cel al sărurilor sale şi ale iodmetilatului, ceea ce înseamnează că în soluţie criptolepina se găseşte în cea mai mare parte sub formă amfiionică.




**Tipul olivacinei.** Alcaloizii de tipul olivacinei se găsesc în unele *Apocinaceae*.

La baza lor stă piridino- [4.3-b] -carbazolul uneori parţial hidrogenat.



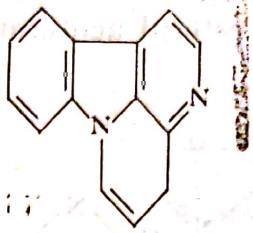

Piridino-[4.3—b]-carbazol

**Olivacina** este primul alcaloid cu o asemenea structură pus în evidenţă (I. Schmutz şi F. Hunziker, 1958).

**Elipticina** este un izomer al olivacinei, fapt confirmat şi de spectrele în UV şi IR.

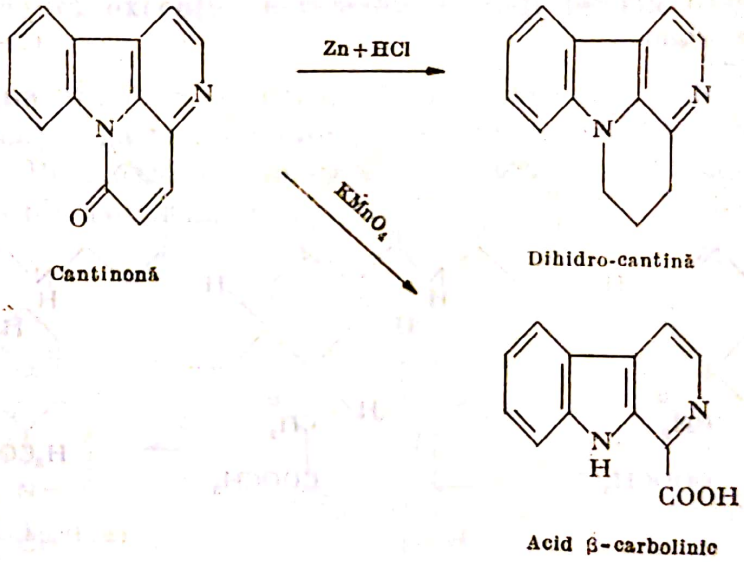
**U-Alcaloidul D**, considerat iniţial ca o substanţă unitară, s-a dovedit a fi un amestec de 1,2-dihidro-elipticină şi 1,2-dihidro-olivacină (H. Lehner şi S. Schmutz, 1961).

**Tipul cantinonei.** H. F. Haynes şi colab. (1952) au izolat din *Pentaceras australis* trei alcaloizi: **cantinona, metoxi-cantinona, metil-tiocantinona.** Ei sînt derivaţi ai cantinei.



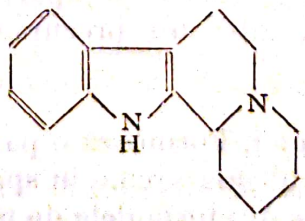
Cantină

Cantinona dă prin reducere cu Zn şi HCl dihidro-cantina, iar prin oxidare cu permanganat, dă acid β-carbolinic



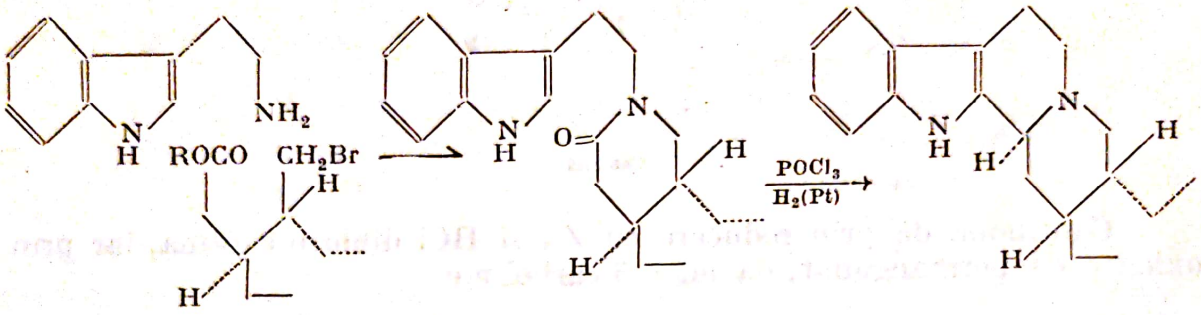

Metil-tiocantinona face parte dintre foarte puţinii alcaloizi care conţin şi sulf.

**Tipul corinanteinei.** Alcaloizii de tipul corinanteinei s-au izolat din *Pseudocinchona africana* şi *Strychnos melinoniana*, unde se găsesc alături de alţi alcaloizi cu care se înrudesc genetic. Alcaloizii de acest tip au la bază indolo- [2,3-a] -chinolizidina, ca atare sau sub formă dehidrogenată.



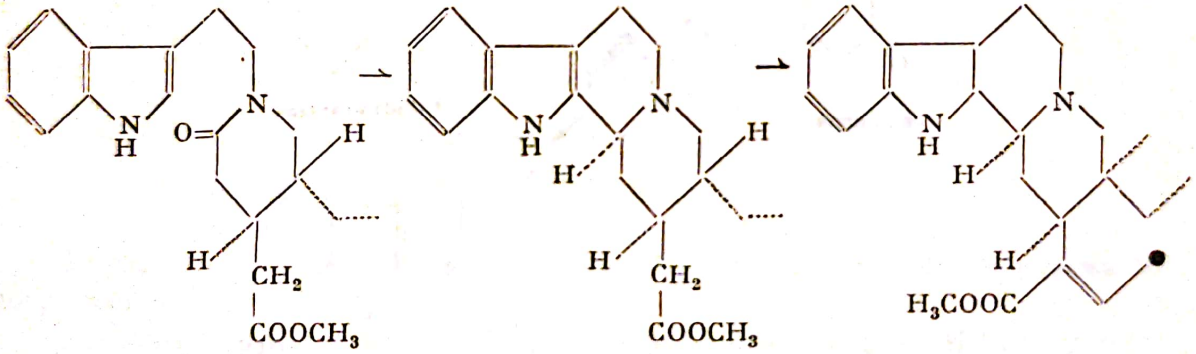
Indolo-[2,3—a]-chinolizidină

**Corinanteina**, considerată multă vreme ca o substanţă unitară, s-a dovedit a fi amestec de doi derivaţi, unul care se numeşte în continuare corinanteină şi **dihidro-corinanteina** (P. Karrer şi colab., 1952). E. E. van Tamelen şi colab., (1957) a reuşit să sintetizeze (±)-dihidro-corinanteanul, pornind de la triptamină şi esterul acidului treo-dietil-5-brom-valerianic,




Triptamină + Ester tereo–3,4-dietil-5-brom-valerianic

(±)-Dihidrocorinantean




(±)-Dihidro-corinanteină

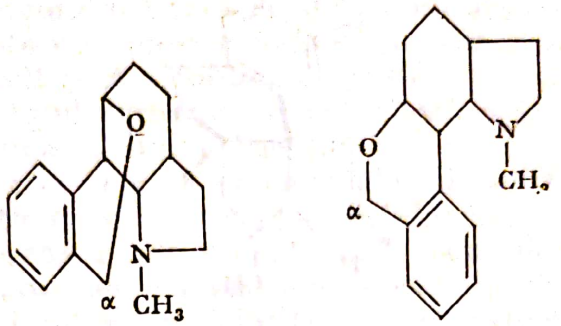
şi pe cale similară (±)-dihidro-corinanteina, confirmînd astfel structura.

Tot aici se încadrează şi unele săruri cuaternare. Astfel **flavopereirina (melinonina G)** izolată din *Geisospermum velosii*, cristalizează din acetonă sub forma unei substanţe portocalii. Culoarea se datoreşte prezenţei tetraciclului indolo-[2,3-a]-chinolizinic. Are structura unui amfion.

**Tipul uleinei.** O structură aparte prezintă **uleina** (tabela 68). Este probabil ca ea să aibă un precursor comun cu alcaloizii de tipul olivacinei.

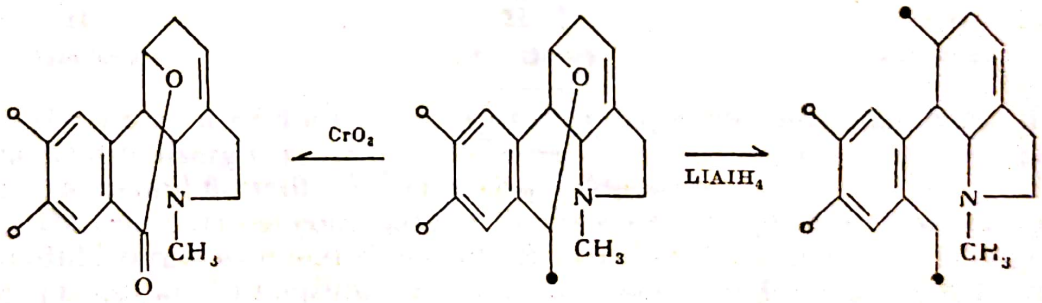
**Tipul licoreninei.** Formează o parte a alcaloizilor izolaţi din *Amaryllidaceae*, studiaţi în ultima vreme în special de H. G. Boit şi colaboratorii. După cum se vede din formulele de mai jos — reprezentînd cele

două moduri în care se scrie de obicei scheletul de bază — al patrulea ciclu este închis prin intermediul unui atom de oxigen.



Cu o singură excepţie, **neruscina**, ceilalţi poartă oxigen în poziţia notată cu α.

**Licorenina** are în α o grupare hidroxilică, este aşadar un δ-lactol. Prin hidrogenare legătura δ-lactolică se desface, cu formarea tetrahidro-homolicorinei. Prin oxidarea licoreninei cu $CrO_3$ se obţine **homolicorina**, derivatul lactonic corespunzător



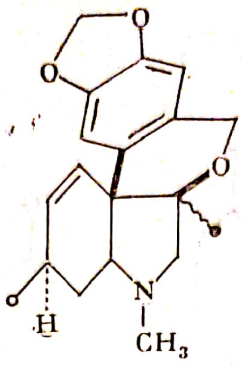

Homolicorină — Licorenină — Tetrahidro-licorină

Sub acţiunea alcaliilor, licorenina suferă o disproporţionare cu formarea tetrahidro-licorinei şi homolicorinei (T. Kitagawa şi colab., 1955).

**Albomaculina** a fost pusă în evidenţă pentru prima dată în *Haemanthus albomaculus* (C. Briggs şi colab., 1956), unde se găseşte în cantităţi mici (0,004%). Ca şi homolicorina şi alţi alcaloizi de acest tip, conţine o legătură lactonică.

**Tipul tazetinei.** Alcaloizii de tipul tazetinei se găsesc în *Amaryllidaceae* şi au o structură foarte apropiată de a alcaloizilor de tipul

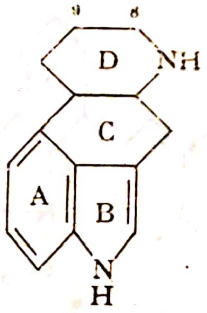
licoreninei, aşa cum se vede din formula **tazetinei** scrisă aici sub o formă care să pună în evidenţă prezenţa restului indolic hidrogenat.



Tazetină

**Izotazetina şi crivelina** sînt stereoizomeri ai tazetinei. Sub acţiunea de lungă durată a apei, izotazetina trece în tazetină (N. F. Proskurnina, 1957).

**Tipul ergolinei.** Ciclul de bază al acestor alcaloizi este ergolina. Cu puţine excepţii, ei sînt produşi de ciuperca parazită *Claviceps purpurea*, care creşte pe graminee, dar mai ales pe secară. Miceliul acestei ciuperci, uscat în anumite condiţii, reprezintă ceea ce se cunoaşte sub numele de ergot sau cornul secarei, utilizat odinioară în medicină datorită efectului său vasoconstrictor.



Ergolină

Ergotul reprezintă un amestec de numeroase substanţe : aminoacizi (leucină, acid aspartic, tirosină, histidină, triptofan), amine biogene (izoamilamină, tetra- şi pentametilen-diamină, tiramină, histamină), colină, betaine (betaina propriu-zisă, ergotionină) şi o serie de alcaloizi. Compoziţia ergotului depinde de provenienţă chiar şi în privinţa alcaloizilor pe care îi conţine. Aşa spre exemplu, ergotamina şi ergotamina nu pot fi izolate decît din sclerotul (miceliul) ciupercii care a crescut pe *Grashalmen festuca* din Noua Zeelandă (G. Smith şi G. M. Timmis, 1930).

Izolarea şi determinarea structurii alcaloizilor din cornul secarei a cerut o muncă susţinută, pe de o parte din cauza labilităţii, pe de altă parte din cauza complicaţiei structurale a acestora.

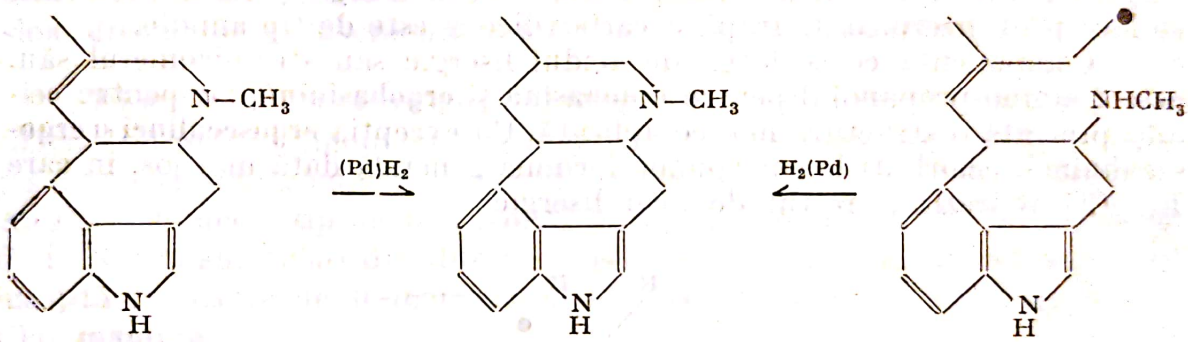
C. Tanret a izolat în 1875—1878 primul alcaloid cristalin, căruia îi dă numele de ergotinină. Mai tîrziu G. Barger şi T. H. Carr (1906) obţin

o substanţă mult mai activă din punct de vedere fiziologic, ergotoxina. În literatura mai veche se întîlnesc mai multe denumiri pentru aceeaşi substanţă (de ex. numele de purosclerotină, secalină, sclerocristalină, desemnează aceeaşi substanţă, ergotinina). Cercetările ulterioare au arătat că o serie de produşi consideraţi ca substanţe unitare reprezintă amestecuri; astfel ergotoxina este un amestec format din ergocristină, ergocriptină şi ergocornină (A. Stoll şi A. Hofmann, 1943).

Alcaloizii de tipul ergolinei se pot clasifica în două grupe: grupa agroclavinei şi grupa acidului lisergic.

*Grupa agroclavinei* cuprinde alcaloizi cu structură mai simplă în comparaţie cu cei din grupa acidului lisergic. Ergolina ca atare sau parţial dehidrogenată este substituită în poziţiile 8 şi 9.

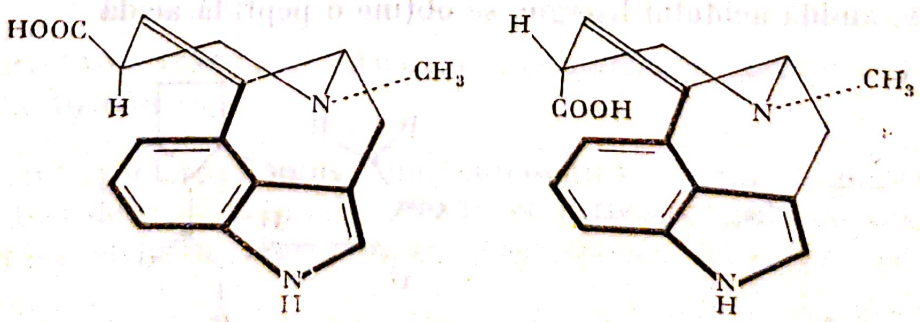
**Agroclavina** este cel mai simplu reprezentant. Prin hidrogenarea catalitică a legăturii duble din ciclul D trece în **festuclavină. Canoclavinele I şi II** au la bază un sistem triciclic. La hidrogenare are loc în parte o refacere a ciclului D cu formarea festuclavinei




Agroclavină — Festuclavină — Canoclavină

*Grupa acidului lisergic* cuprinde alcaloizii care derivă de la acidul lisergic şi acidul izolisergic. În *Claviceps paspali* s-a pus în evidenţă **acidul 6-metil- $\Delta^{8,9}$-ergolen-8-carboxilic.**

Determinări ale constantelor de disociere ale primilor doi acizi arată că acidul lisergic este mai slab decît izomerul său; de aici s-a tras concluzia că în primul acid funcţiunea carboxilică trebuie să fie mai îndepărtată de azot decît în al doilea acid. De aceea se atribuie o aşezare ecuatorială a carboxilului în acidul lisergic şi o aşezare axială a carboxilului în acidul izolisergic, aşa cum se vede din formulele spaţiale (J. B. Stenlake, 1955)




Acid lisergic — Acid izolisergic

Pentru stabilirea configuraţiei s-au făcut şi măsurători spectropolarimetrice (H. G. Leemann şi G. Fabbri, 1959).

După unele ipoteze, triptofanul şi acidul succinic ar fi substanţele de plecare în biogeneza acidului lisergic (R. Robinson, 1955).

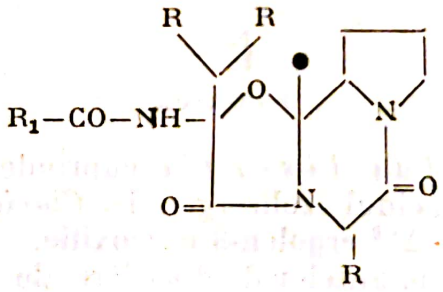
Cei mai simpli derivaţi ai celor doi acizi sînt amidele corespunzătoare, puse în evidenţă în *Claviceps paspali*. Ele au mai fost găsite şi în seminţele de *Rivea carymbosa*, pe care aztecii le folosesc ca drog sub numele de „ololiuqui" (A. Hofmann şi A. Cerletti, 1961).

Se cunosc apoi două şiruri de cîte şapte alcaloizi formînd perechi. Unii alcaloizi sînt derivaţi ai acidului lisergic, alţii sînt derivaţi ai acidului izolisergic. Fiecare din partenerul unei perechi poate trece în condiţii relativ blînde în celălalt.

Derivaţii acidului lisergic sînt levogiri şi manifestă o puternică activitate fiziologică, spre deosebire de derivaţii acidului izolisergic, care sînt dextrogiri şi au o activitate fiziologică slabă.

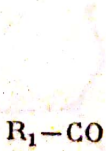
Legătura dintre acidul lisergic respectiv izolisergic şi restul moleculei se face prin intermediul grupării carboxilice şi este de tip amidic.

Componenta ce se leagă de acidul lisergic sau stereoizomerul său, este 2-amino-propanolul pentru **ergobasină** şi **ergobasinină**, iar pentru ceilalţi prezintă o structură mai complicată. Cu excepţia **ergosecalinei** şi **ergosecalininei**, celorlalţi le corespunde formula generală dată mai jos, în care $R_1$—CO reprezintă restul de acid lisergic

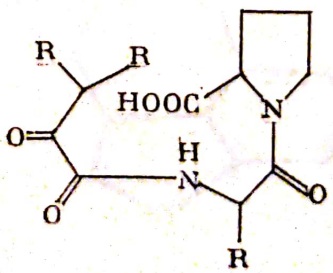



Degradarea lor parţială, folosind potasa alcoolică (A. Stoll şi c olab. 1956), hidrazina (A. Stoll şi colab., 1950) sau hidrura de litiu şi aluminiu (A. Stoll şi colab., 1951), a dus la precizarea constituţiei.

Sub acţiunea potasei alcoolice, spre exemplu, în cantităţi echivalente, alături de amida acidului lisergic, se obţine o peptidă acidă




Amida acidului lisergic




Peptida acidă

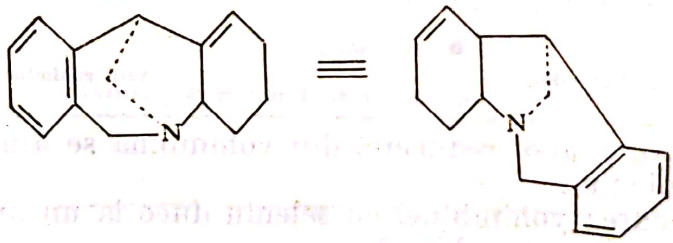
La o hidroliză energică desfacerea e mai profundă. În cazul ergosinei se ajunge la acidul lisergic, amoniac, acid dimetil-piruvic, L-prolină şi L-leucină.

Alcaloizii din ergot dau o coloraţie albastră cu p-dimetil-amino-benzaldehida, care se datoreşte prezenţei ciclului pirolic în molecula lor.

**Tipul valesaminei.** Din *Vallesia dichtoma* s-a izolat **valesamina** şi derivatul ei acetilat (A. Walser şi C. Djerassi, 1964). În molecula lor apare un ciclu de opt, condensat cu nucleul indolic şi piperidinic.

**Tipul vobasinei.** Unul din cele patru cicluri componente ale sistemului tetraciclic, ce stă la baza acestor alcaloizi, este format din zece atomi, amintind o parte a moleculei alcaloizilor de tipul protopinei. **Vobasina, dregamina** şi **tabernemontanina** se găsesc în *Apocynaceae.*

**Tipul montaninei.** Alcaloizii de acest tip au la bază un sistem tetraciclic (montanoformantridinic), redat prin formulele de mai jos dintre care una pune mai clar în evidenţă prezenţa scheletului indolic. Alcaloizi de acest tip au fost izolaţi în ultima vreme (W. C. Wildman şi C. I. Kaufman, 1955) din diferite specii de *Haemanthus.* **Montanina** este însoţită în plante de stereoizomerul său **coccinină** şi de derivatul O-metilat **mantina.**



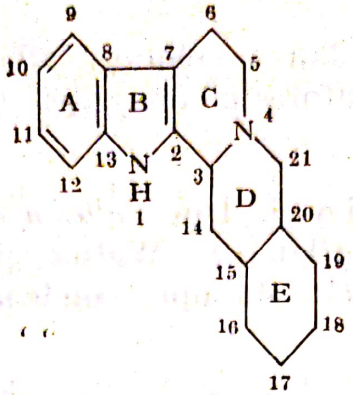

Scheletul de bază al alcaloizilor de tipul montaninei

DERIVAŢI PENTACICLICI. Aparţin aici numeroşi alcaloizi de mare importanţă fiziologică.

**Tipul yohimbinei.** Sînt cunoscuţi numeroşi alcaloizi care se pot considera derivaţi ai unui policiclu ce poartă numele de yohimban. Ei sînt răspîndiţi în *Apocynaceae, Loganiaceae, Rubiaceae* şi *Euforbiaceae.*

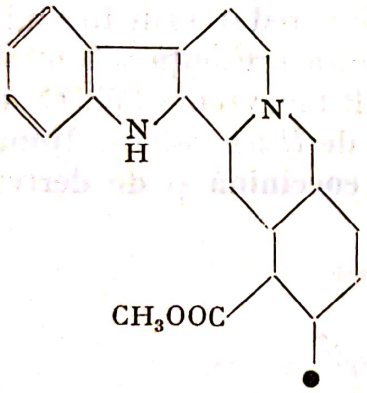
**Yohimbina** este derivatul cu structura cea mai simplă. Împreună cu alţi alcaloizi de acelaşi tip ea se găseşte în coaja şi frunzele de *Corynanthe*

*yohimbe*. Pentru izolarea ei din materialul vegetal există mai multe metode, dintre care se poate menţiona de exemplu metoda lui T. Chemnitius (1927).

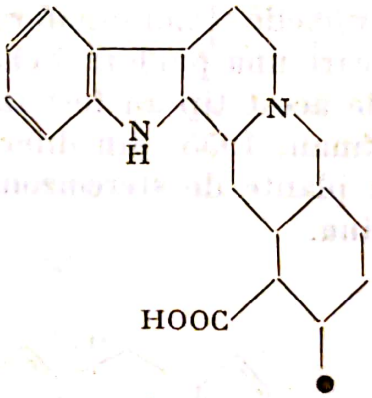



Yohimban

În stare pură se poate obţine prin recristalizare din etanol apos, din care depune sub formă de ace albe. În etanol, cloroform şi benzen fierbinte se solvă uşor. Se dizolvă greu în eter. În apă e practic insolubilă. Prin hidroliză se desface în metanol şi acid yohimbic



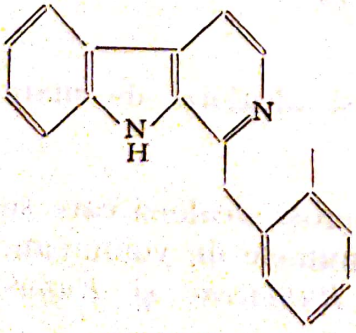

Yohimbină



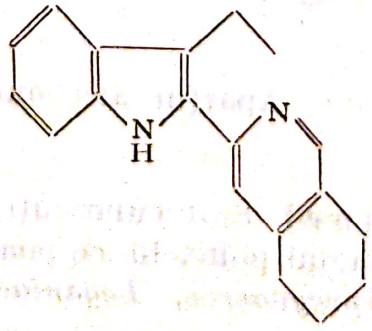

Acid yohimbic

Prin oxidare şi apoi reducere, din yohimbină se ajunge la scheletul de bază, yohimbanul.

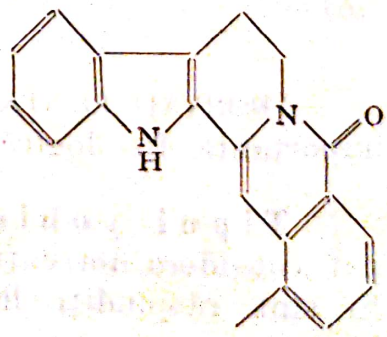
Dehidrogenarea yohimbinei cu seleniu duce la un amestec de yobirină, tetrabirină şi cetoyobirină




Yobirină




Tetrabirină




Cetoyobirină

Reacţia aceasta a dat indicaţii preţioase asupra structurii substanţei.

Stereochimia yohimbinei a format obiectul a numeroase lucrări. Poziţia cis a grupărilor metoxi şi carbometoxi spre exemplu, o dovedeşte obţinerea unei β-lactone la tratarea acidului yohimbic cu clorformiat de etil (P. A. Diassi şi C. M. Dylion, 1958), ceea ce nu ar fi posibil în cazul unei aşezări trans a celor doi substituenţi din poziţiile 16 şi 17.

E. E. Tamelen şi colab. (1958) au reuşit să facă sinteza totală a yohimbinei.

În ceea ce priveşte acţiunea fiziologică, yohimbina este un antagonist al adrenalinei, avînd o acţiune vasodilatatoare. Este un afrodisiac puternic.

Sînt cunoscuţi mai mulţi stereoizomeri ai yohimbinei care se deosebesc prin configuraţia atomilor de carbon 3, 15, 16, 17 şi 20.

Un alt alcaloid important de acest tip este reserpina.

**Reserpina** face parte dintre alcaloizii izolaţi din *Rauwolfia*. În regiunea tropicală şi subtropicală cresc peste 100 de specii de *Rauwolfia*. Dintre acestea *R. serpentina*, care trăieşte în India, Ceylon, Java etc., era folosită de multă vreme ca plantă medicinală în special în India. Studiul alcaloizilor din această plantă a format iniţial preocuparea cercetătorilor indieni S. şi R. H. Siddiqui (1931—1939), ca şi a lui L. van Itallie şi A. J. Steenhauer (1932). După izolarea reserpinei (J. M. Müller şi colab., 1952), care s-a dovedit a fi un excelent hipotensiv şi sedativ, interesul pentru alcaloizii din *Rauwolfia* a crescut foarte mult. Din *R. serpentina* s-au izolat în stare cristalină circa 17 alcaloizi, dintre care, cu excepţia tebainei şi papaverinei, ceilalţi au la bază nucleul indolic.

Reserpina a fost găsită iniţial în *Rauwolfia serpentina*.

În tabela 65 se dau cantităţile de reserpină din unele specii cercetate mai nou (W. Y. Mc Aller şi colab., 1956).

*Tabela 65*

**Cantitatea de reserpină din diferite specii de *Rauwolfia***

| Denumirea speciei | Conţinutul % |
|---|---|
| *Rauwolfia mombasiana* | 0,116 |
| *R. vomitoria* | 0,09 |
| *R. obscura* | urme |
| *R. caffra* | 0,01 |
| *R. natalensis* (= *R. caffra*) | urme |
| *R. cumunsii* | 0,015 |
| *R. canescens* (*R. tetraphylla*) | 0,05 |
| *R. hirsuta* (*R. tetraphylla*) | 0,06—0,08 |
| *R. indecora* | 0,017 |
| *R. selewii* | urme |
| *R. sarapiquensis* | urme |

Reserpina se poate recristaliza din acetonă sau metanol. Este greu solubilă în general în solvenţii organici, se dizolvă însă în piridină şi cloroform. Soluţiile de reserpină se colorează cu timpul în galben, cu o floures-

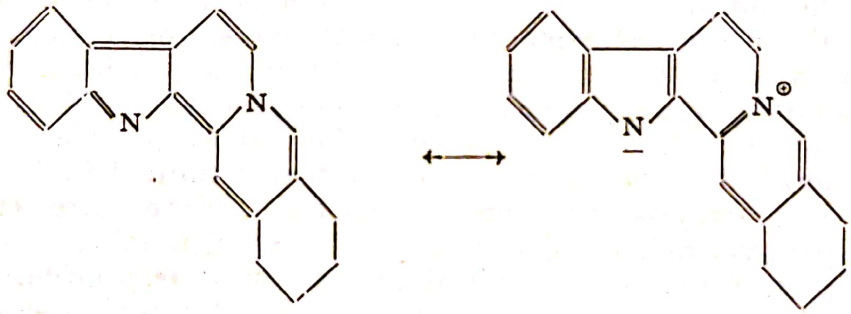
cenţă pronunţată. Acizii şi lumina favorizează acest proces. Reacţia se aplică la determinarea ei cantitativă.

Dintre cei trei hidroxili ai ciclului D din molecula reserpinei doi sînt esterificaţi, unul cu acidul acetic, celălalt cu acidul 3,4,5-trimetoxi-benzoic. R. B. Woodward şi colab. (1956) au realizat sinteza totală a reserpinei.

Din *Rauwolfia vomitoria* a fost izolat N-oxidul reserpinei, **renoxidina**, la care se ajunge şi prin oxidarea cu acid perbenzoic a reserpinei (P. R. Ulshafer şi colab., 1957).

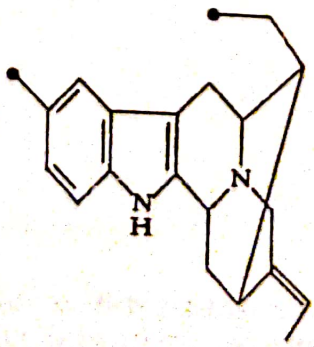
**Sempervirina**, care se găseşte în diferite specii de *Gelsemium*, conţine nucleul yohimbanic nesubstituit, însă parţial hidrogenat.

Din cloroform se poate obţine sub forma unor ace prismatice de culoare roşu-sînge ce se topesc la 223°C, în timp ce din metanol depune un monohidrat cristalizat ortorombic, portocaliu-roşu, care are punctul de topire mai ridicat L. Marion şi R. B. Woodward (1949) explică culoarea admiţînd că substanţa reprezintă un sistem mezomer, în care se vede apariţia aceluiaşi cromofor ca şi în cazul flavopereirinei.



Sempervirina este optic inactivă.
O structură asemănătoare are **alstonilina**.

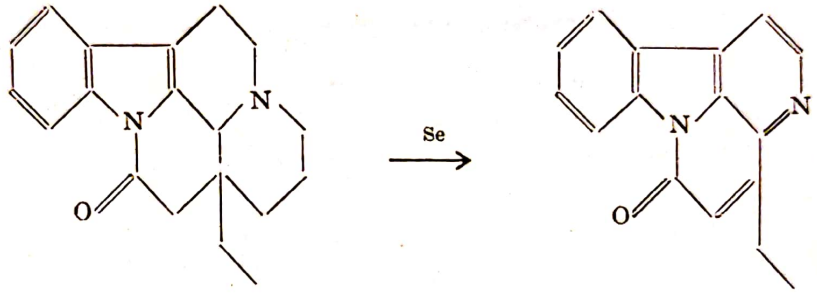
**Tipul sarpaginei.** Alcaloizi de acest tip au fost puşi în evidenţă relativ recent (1957—1961). Ei au la bază un schelet pentaciclic, care poate fi considerat ca derivînd de la indol-chinolizidină. După cum reiese din formula sarpaginei, scrisă alăturat, trei din cele cinci cicluri au un atom de azot comun.



Sarpagină

**Sarpagina** este singurul alcaloid găsit pînă acum în genul *Rauwolfia*, care conţine un hidroxil fenolic. Prin metilarea selectivă a acestuia se obţine un eter, care s-a dovedit a fi identic cu **C-alcaloidul T**, izolat din curara de calebasse (W. Arnold şi colab., 1958). Tot în curara de calebasse se găseşte şi o sare cuaternară corespunzînd C-alcaloidului T, **lochneramul**.

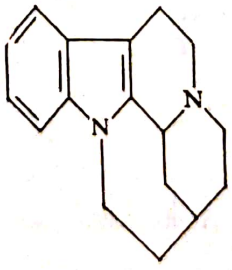
**Tipul eburnameninei.** Alcaloizii de tipul eburnameninei s-au izolat din *Hunteria eburnea*. Scheletul lor de bază se înrudeşte cu cantina (v. p. 2385), ceea ce rezultă şi din comportarea unei cetone corespunzînd **eburnameninei, eburnamonina**, care la dehidrogenare cu seleniu în condiţii energice dă 4-etil-cantinonă alături de 4-propil-cantinonă




Eburnamonină — 4-Etil-cantinonă

Prin reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu eburnamonina se transformă într-un amestec de **eburnamină** şi **izoeburnamină**, care se deosebesc prin poziţia ecuatorială, respectiv axială, a grupării hidroxilice.

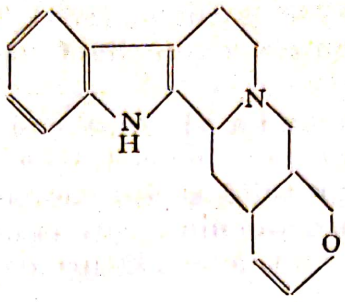
**Tipul mavacurinei.** O structură asemănătoare, numai că de data aceasta prin intermediul atomului de azot din indol se închide un ciclu de şapte atomi aşa cum se vede din formula de mai jos, o prezintă **mavacurina** şi **mitraginina**. Mavacurina a fost izolată din curara de calebasse şi este o bază cuaternară de amoniu. Mitraginina izolată de E. Field în 1921 are o grupare carboxilică esterificată cu metanolul. Structura ei nu este încă complet precizată



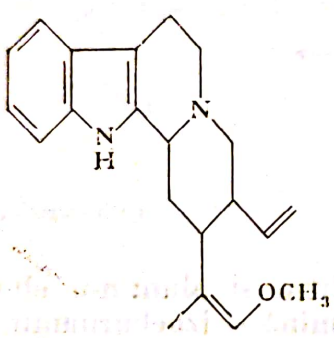

Scheletul de bază al mavacurinei

**Tipul ajmalicinei.** Alcaloizii de tipul ajmalicinei se întîlnesc în *Apocynaceae* şi *Rubiaceae*. Scheletul lor de bază se aseamănă cu yohimbanul, numai că ciclul E este dihidropiranul. Înrudirea lor cu alca-

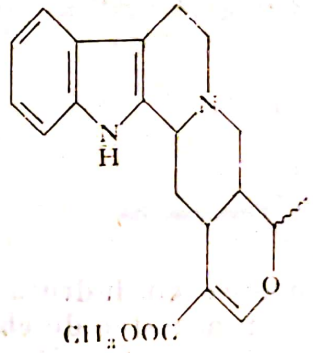
loizii de tipul corinanteinei este evidentă, rezultînd din compararea formulei **ajmalicinei** cu aceea a corinanteinei



Schelet de bază al ajmalicinei

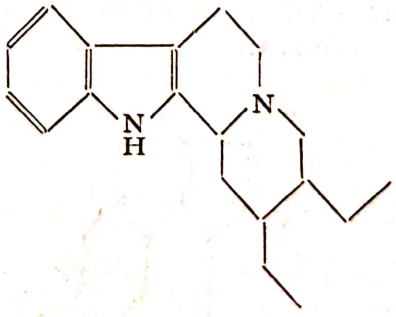


Corinanteină



Ajmalicină

De altfel, printr-o succesiune de reacţii se poate ajunge la dihidrocorinantean, atît de la unul cît şi de la celălalt din alcaloizii amintiţi mai sus (K. B. Prasd şi G. A. Swan, 1958)



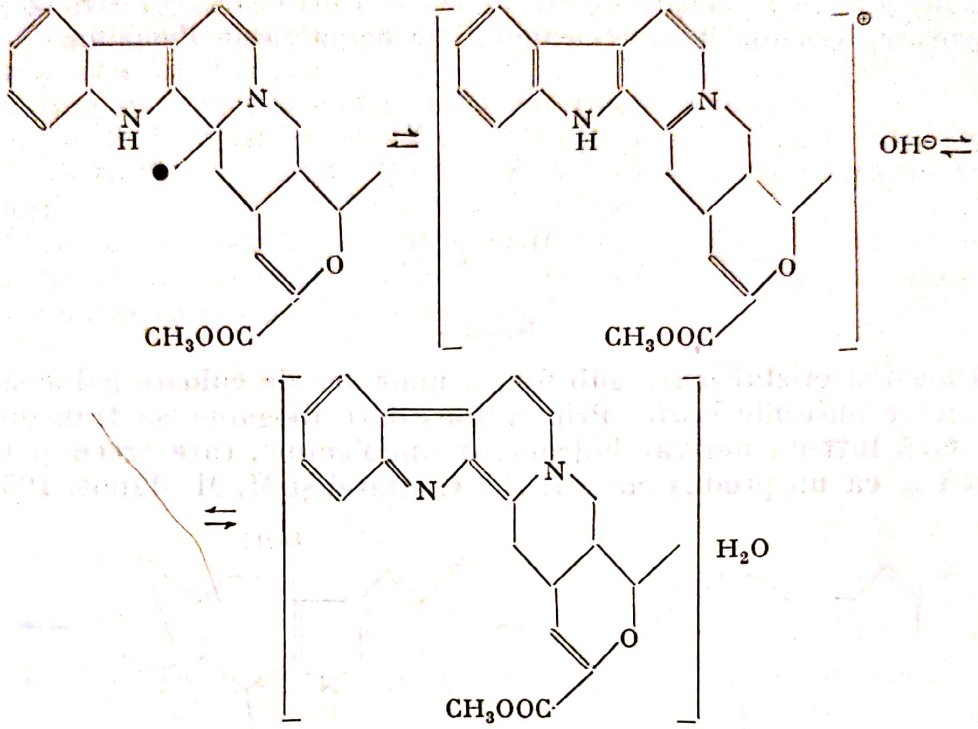
Dihidro-corinantean

Cele două tipuri de alcaloizi coexistă în numeroase specii, ceea ce lasă să se presupună corelaţii genetice.

Sînt cunoscuţi mai mulţi stereoizomeri ai ajmalicinei.

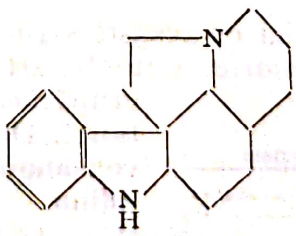
**Serpentina** este o bază de anhidroniu. Dă cu acizii săruri de culoare galben deschisă, care în soluţie au o fluorescenţă albastră. Comportarea

chimică poate fi explicată admiţînd existenţa unui echilibru între trei forme (A. Chatterjee şi G. Bose, 1959)




**Alstonina** este un izomer al serpentinei, după cum rezultă din compararea spectrelor lor în UV. Prin reducere trece în tetrahidro-alstonină, care prin metilare dă naştere unei baze cuaternare, identică cu **melinonina A** izolată din *Strychnos melinoniana*.

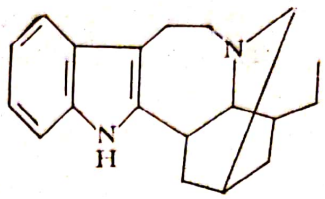
**Tipul aspidosperminei.** Alcaloidul principal din *Aspidosperma quebracho*, **aspidospermina**, ca şi ceilalţi alcaloizi de acest tip, apare în numeroase specii de *Aspidosperma* şi *Vallesia*. Sistemul pentaciclic care stă la baza aspidosperminei e redat de formula de mai jos. E o substanţă cristalină, uşor solubilă în solvenţi organici. Este foarte plauzibil ca la formarea ei în plante să participe triptamina.




Schelet de bază al aspidosperminei

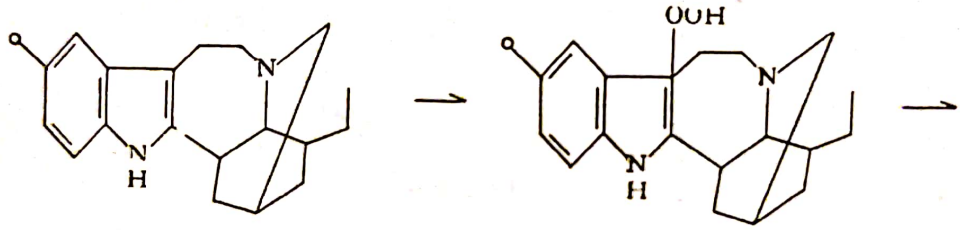
Majoritatea alcaloizilor de acest tip au atomul de azot al ciclului indolic acilat, fiind cunoscuţi şi sub numele de alcaloizi N-acil-indolici. Aşa de exemplu **aspidospermina, limapodina, aspidolimina** etc. În schimb **Tabersonina, vincadiformina** etc. nu sînt N-acilaţi.

**Tipul ibogaminei.** În unele *Apocinaceae* se întîlnesc o serie de alcaloizi, dintre care cea mai simplă structură o are **ibogamina.** În *Tabernanthe iboga* ea este însoţită de alţi alcalcizi dintre care, cel care se găseşte în cantitatea cea mai mare (alcaloidul principal) este **ibogaina.**



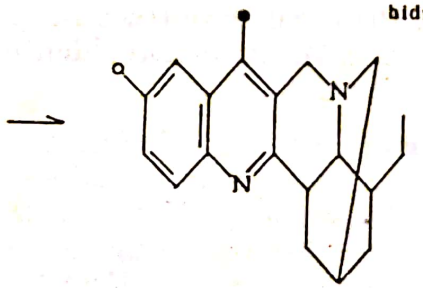
Ibogamină

Ibogaina cristalizează sub forma unor ace de culoare galbenă şi are un caracter puternic bazic. Prin autooxidare ibogaina se transformă în prima fază într-un derivat hidroperoxi-indoleninic, care trece parţial în **ibochină** şi ea un produs natural (R. Goutarel şi M. M. Janot, 1953)



Ibogaină

Derivat hidroperoxi-indoleninic



Ibochină

Un alt grup de alcaloizi cu această structură s-a izolat din *Voacanga africana* şi *Ervatamia coronaria.* Caracteristic pentru ei este prezenţa unei grupări carboxilice esterificate cu metanol. Dintre aceştia pot fi amintiţi **voacangina, voacangarina** şi **coronaridina.**

*Tabela 66*

**Răspîndirea coronaridinei şi voacanginei**

| Planta | Coronaridina | Voacangina |
|---|---|---|
| *E. coronaria* | + | − |
| *E. divaricata* | + | − |
| *T. undulata* | − | − |
| *T. psychotrifolia* | + | + |
| *T. oppositifolia* | + | + |
| *T. australis* | − | + |

*Obs*: Prin + şi − se arată prezenţa, respectiv absenţa alcaloidului.

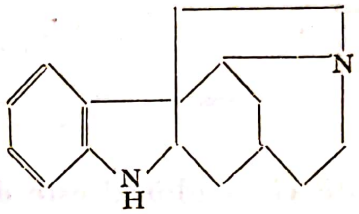
Au fost cercetate mai multe specii de *Ervatamina* şi *Tabernaemontana.* În tabela 66 sînt date cîteva din rezultatele privind răspîndirea coronaridinei şi voacanginei (M. Gorman şi colab., 1960).

**Tipul echitaminei.** O structură înrudită din anumite puncte de vedere cu a alcaloizilor de tipul ibogaminei o are **echitamina**, izolată din *Alstonia scholaris*.

**Tipul acuamicinei.** Dintre alcaloizii de acest tip **acuamicina** a fost izolată din *Picralina klaineana* iar **C-fluorocurarina** (C-curarina III) a fost pusă în evidenţă mai întîi în curara de calebasse.

Prin dehidrogenare cu seleniu a acuamicinei se obţine între altele scatolul, dovedindu-se astfel participarea indolului la formarea nucleului de bază.

Acuamicina este o substanţă cristalină levogiră, avînd un indice de rotaţie neobişnuit de mare : $[\alpha]_D = -737°$ în etanol. În natură există şi forma racemică numită şi **ψ-acuamicină.**

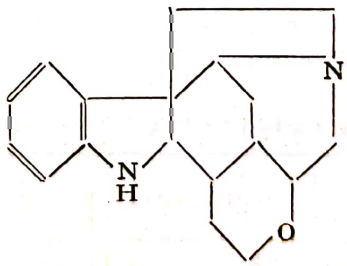



Nucleul de bază al acuamicinei

**C-Fluorocurarina** conţine un atom de azot cuaternar metilat. Are o culoare slab galbenă şi o fluorescenţă albastră deschis, evidentă mai ales în lumina UV.

ALTE TIPURI DE DERIVAŢI POLICICLICI. Există încă numeroşi alcaloizi cu scheletul format din mai mult de cinci cicluri.

**Tipul strichnospermineI.** Faţă de alcaloizii de tipul acuamicinei, aceştia au în plus un ciclu tetrahidro-piranic. Ei au fost extraşi din *Strychnos psilosperma*



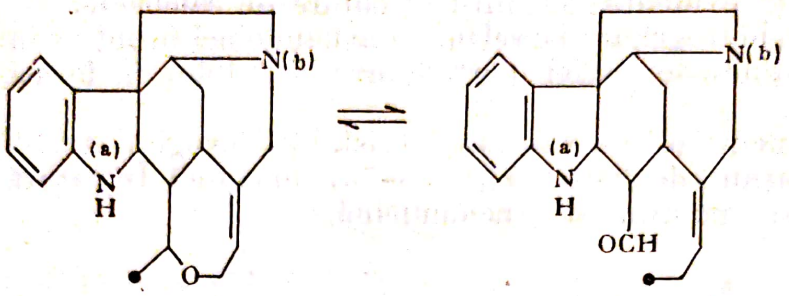

Nucleul de bază al strichnosperminei

**Strichnospermina** are un rest acetil legat amidic, pe care îl pierde la hidroliză alcalină, pentru a da **desacetil-strichnospermina**, care o însoţeşte de altfel în plantă.

**Tipul caracurinei VII.** Tot în *Strychnos* s-au găsit **caracurina VII, hemitoxiferina I şi diabolina.**

Structura lor este foarte asemănătoare cu a celor de tipul strichnosperminei, de care se deosebesc prin natura heterociclului cu oxigen, aici format din şapte atomi.

Caracurina VII se prezintă sub două forme




Caracurină VII

Spectrele în IR arată că echilibrul este deplasat înspre forma lactolică (I) (F. A. L. Anet şi R. Robinson, 1955).

Caracurina VII este identică cu aldehida lui Wieland-Gumlich (K. Bernhauer şi colab., 1958) care se poate obţine prin degradarea strichninei.

Diabolina este $N_a$-acetil-caracurina VII, iar hemitoxiferina I este o bază cuaternară $N_b$-metilată a caracurinei VII.

**Tipul strichninei.** În diferite specii de *Strychnos*, în special cele care cresc în estul Indiei şi în Africa, se găsesc alcaloizi cu o structură complexă, dintre care principalii sînt strichnina şi brucina.

Cantitatea şi raportul între alcaloizi depind de specie, aşa cum se vede din tabela 67.

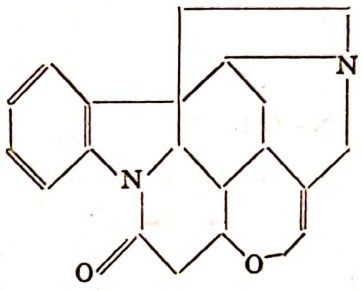
*Tabela 67*

Cantitatea de alcaloizi totali în diferitele specii de *Strichnos*

| Planta | Alcaloizi totali | Observaţii |
|---|---|---|
| *Strychnos nux vomica* (seminţe) | 2—3 % | ceva mai puţin de 1/2 strichnină |
| *S. ignatii* (seminţe) | 2—3 % | 3/4 strichnină |
| *S. tieuté* (seminţe) | 1,2 % | strichnină ; urme de brucină |
| *S. ligustrina* (coajă) | 2,2—7,3 % | brucină ; nu conţine strichnină |
| *S. rheedii* | | conţine numai brucină |
| *S. oculeata* | | „ „ „ |

În *S. nux vomica* s-au găsit strichnina şi brucina în seminţe în coaja copacului şi în frunze. În plante bazele se găsesc sub formă de săruri cu diferiţi acizi, cum ar fi acidul malic.

**Strichnina** ca şi alcaloizii înrudiţi, conţine un heptaciclu. În seminţele de *Strychnos* ea se găseşte în celulele endospermului, în timp ce coaja este aproape lipsită de alcaloizi (Gerock şi Skippari, 1892).




Strichnină

Seminţele de *Strychnos nux vomica* originare din Ceylon, conţin aproape 5,34% strichnină.

Cristalizează din etanol în prisme rombice. Se dizolvă uşor în anilină şi cloroform, mai greu în benzen şi alcool amilic, foarte greu în apă : 1 p în 6 400 p apă (25°C). Are un gust amar pronunţat, care se simte şi în soluţii extrem de diluate (1 p în 700 000 p apă). Este o bază monoacidă puternică. Se dizolvă în acid azotic (1,4) cu o coloraţie galbenă.

Azotatul se prezintă sub forma unor prisme incolore, solubile în apă.

Structura foarte complicată a strichninei a fost lămurită după un şir de lucrări întreprinse într-o perioadă de aproape patruzeci de ani (H. Leuch, 1908—R. Robinson, 1946).

Configuraţia moleculei a putut fi precizată în urma unor studii cu raze X ale bromhidratului şi sulfatului (A. F. Peerdeman, 1956). R. B. Woodward şi colaboratorii au reuşit să facă sinteza totală a strichninei.

Strichnina este folosită adesea la separarea antipozilor optici din amestecul racemic.

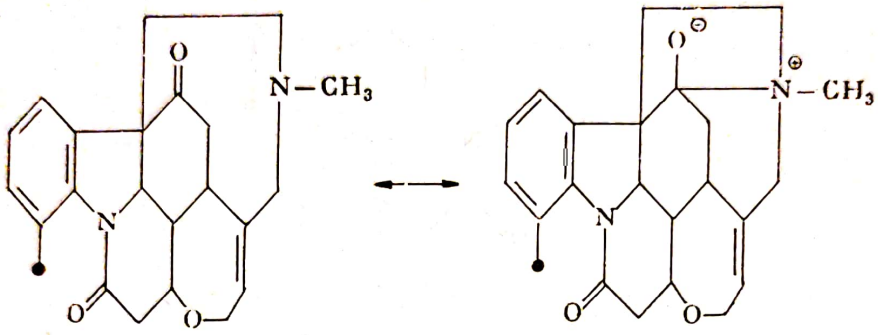
În doze mici ea este un tonic general cu utilizare largă în medicină. Altfel este o substanţă foarte toxică, cu acţiune asupra sistemului nervos central, folosită la stîrpirea animalelor dăunătoare.

**Brucina** însoţeşte de cele mai multe ori strichnina, al cărui derivat dimetoxilat este. Din etanol diluat cristalizează cu 4 molecule de apă. Se solvă în aceiaşi solvenţi ca şi strichnina, însă în general într-o măsură

mai mare. Aşa spre exemplu, 1 p se dizolvă în 320 p apă (20°C). Este foarte greu solubilă în eter absolut.

Şi brucina are gust amar. Cu acidul azotic (1,42) dă o coloraţie roşu-sînge, care trece treptat prin roşu-gălbui la galben. Reacţia poate fi folosită pentru a o diferenţia de strichnină.

**Vomicina** prezintă o serie de comportări care pledează pentru o mezomerie redată mai jos



Vomicină

**Tipul C-toxiferinei I.** Alcaloizii de acest tip se găsesc în curara.

Sub numele general de curara sînt cunoscute preparate cu proprietăţi toxice foarte accentuate, pe care le folosesc indigenii din America de Sud ca otrăvuri pentru săgeţi şi ca medicamente. Deoarece compoziţia lor diferă de la o regiune la alta şi nici nu se cunoaşte modul de preparare, se foloseşte încă o clasificare propusă de R. Boehm (1895—1897) după felul ambalajului.

Curara de tub („tube-curare") se împachetează în tubuşoare de bambus, curara de „pot" („pot-curare") se păstrează în oale mici de pămînt, iar curara de calebasse („calebash-curare") în tigvă de dovleac.

Curara de tub se obţine mai ales din plante de genul *Chondodendron* şi ca şi curara de „pot", are o acţiune fiziologică mai slabă decît curara de calebasse.

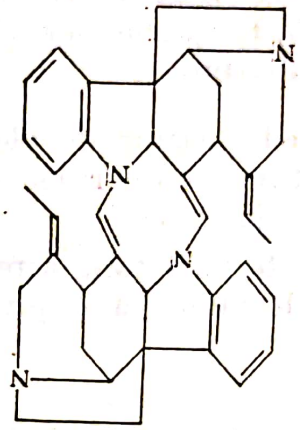
Curara are o acţiune paralizantă, întrucît ridică pragul de excitaţie al muşchiului crescînd cronaxia acestuia. În doze mici este folosită pentru a produce o relaxare a muşchilor.

Curara de calebasse este originară din bazinul Amazonului şi Orinoco. Cu un secol înainte, R. Schomburgk a observat că la obţinerea preparatului sînt folosite diferite specii de *Strychnos* şi în special de *S. toxifera.*

Aceste preparate sînt extrem de complexe. Astfel, dintr-o probă s-au putut izola 41 alcaloizi.

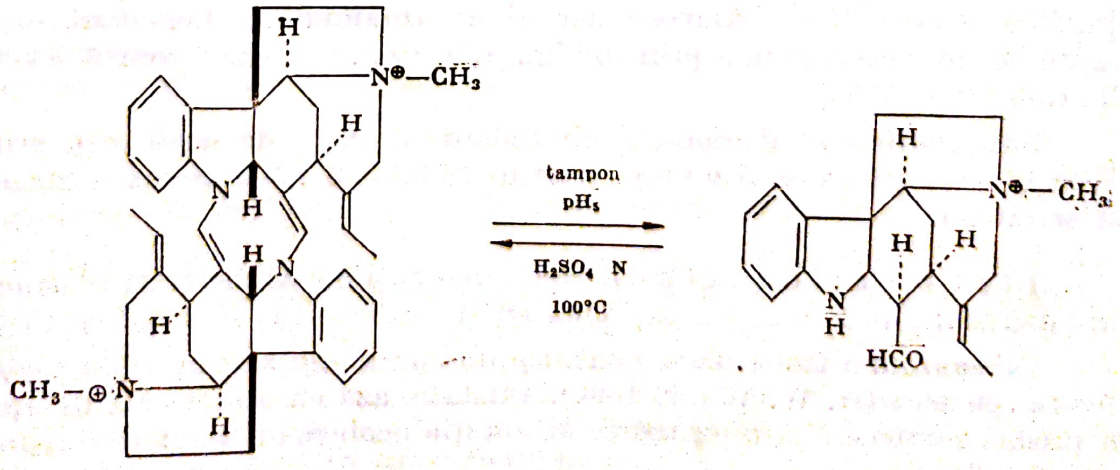
Primii alcaloizi puşi în evidenţă aici au fost (+)-tubocurarina (H. King, 1935) din curara de tub, şi clorura de **curarina I** (H. Wieland şi colab., 1937/1941) din curara de calebasse.

Alcaloizii de tipul **C-toxiferinei I** au o moleculă mare, pentru care corespunde următoarea formulă generală



Această structură a putut fi dovedită în ultimile amănunte şi prin spectre de rezonanţă magnetică nucleară (W. Arnold şi colab., 1961). Dacă se face comparaţie, e uşor de văzut că prin condensarea a două molecule de tipul C-fluorocurarinei ia naştere o asemenea substanţă.

De altfel o trecere de la un tip la altul se face cu uşurinţă, aşa cum se vede din reacţia de mai jos privind trecerea de la **C-dihidro-toxiferină** la hemidihidro-toxiferină (K. Bernhauer şi colab., 1958)




C-Dihidrotoxiferină — Hemidihidrotoxiferină

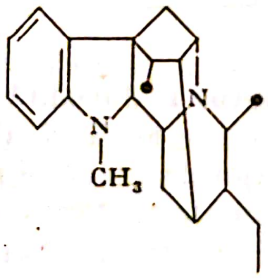
Pe lîngă aceasta, din hemitoxiferina I se poate ajunge la dimetosarea **caracurinei V**, care în mediu acid trece în toxiferina I (A. R. Battersby şi H. F. Hodson, 1958, 1960, şi alţii).

Alcaloizii de tipul strichnosperminei, caracurinei VII şi C-toxiferinei I sînt înrudiţi îndeaproape; foarte mulţi dintre ei coexistă în unele specii de *Strychnos*.

Caracurina VII ocupă o poziţie centrală în şirul de reacţii ce duc la formarea lor în plantă. Posibilităţile de trecere de la strichnină la caracurină VII, de la aceasta la hemitoxiferină I, care la rîndul ei poate fi transformată uşor în C-toxiferină I, aşa cum s-a văzut sînt o dovadă a corelaţiei strînse dintre aceste substanţe.

**Tipul ajmalinei.** Alături de alcaloizii de tipul sarpaginei cu care sînt înrudiţi structural, în diferitele specii de *Rauwolfia*, se întîlnesc şi alcaloizi de tipul ajmalinei.

**Ajmalina** este o bază terţiară tare, care reduce soluţiile amoniacale de argint. Sub acţiunea alcaliilor, ca şi prin simpla încălzire la 220°C,




Ajmalină

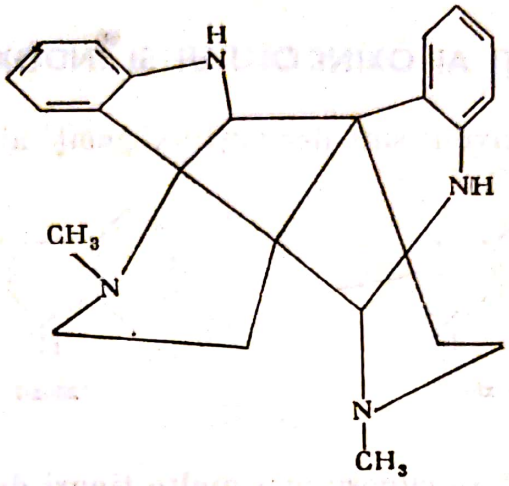
ajmalina trece într-un stereoizomer al ei, **izoajmalina**. Cele două substanţe se deosebesc numai prin configuraţia atomului care poartă etilul (R. Robinson, 1955).

**Rauvomitina** se deosebeşte de ceilalţi alcaloizi de acest tip, prin aceea că este un ester şi anume esterul acidului 3,4,5-trimetoxi-benzoic cu **serpinina**.

**Tipul calicantinei.** Sînt cunoscuţi doi alcaloizi cu o structură deosebită de a celor descrişi pînă acum : calicantina şi izocalicantina.

**Calicantina** a fost izolată pentru prima dată din seminţele de *Calychantus glaucus* (H. W. Wiley, 1890). Cristalizează cu o moleculă de apă în prisme rombice şi are un indice de rotaţie neobişnuit de mare ($[\alpha]_D = +684{,}3°$).

Studiile pentru stabilirea structurii, începute de E. Späth şi W. Stroh (1925), au dus în cele din urmă la precizarea ultimilor amănunte privind configuraţia moleculei (R. B. Woodward şi colab., 1960).




Calicantină

**Izocalicantina**, izomerul calicantinei, se solvă în etanol spre deosebire de calicantină, de unde posibilitatea de a fi separate.

**Tipul folicantinei.** Calicantina este însoţită în *Calychanthus floridus* şi *C. occidentalis* de **folicantină**. Structura care i se atribuie în momentul de faţă o apropie mai mult de fisostigmină.

**Tipul copsininei.** Din unele *Apocinaceae* (*Kopsia*, *Haplophyton* etc.) s-au izolat alcaloizi cu o structură înrudită cu cea a alcaloizilor de tipul aspidosperminei. Structura cea mai simplă o are **copsinina**. Un alt mod de închidere a celui de al şaselea ciclu îl prezintă **tuboxenina**.

**Tipul flenderidinei.** Aici unul din cicluri este închis prin intermediul unui atom de oxigen. Ca exemple pot fi date **flenderidina** şi **aspidoalbina**. O parte a alcaloizilor de acest tip, cum sînt **cimicina**, **dicotamina**, conţin un ciclu lactonic.

**Tipul obscurinervinei.** O structură foarte apropiată de cea a alcaloizilor de tipul copsininei şi flenderidinei o prezintă **obscurinervina** şi derivaţii ei hidrogenaţi găsiţi în *Aspidospermum obscuri nervium*.

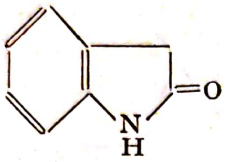
**Tipul voacorinei.** Cercetări întreprinse asupra unor componenţi din *Vinca rosea* şi *Voacanga africana* (M. M. Janot şi R. Goutarel, 1955; N. Neuss şi colab., 1962; G. Büchi, 1963 etc.) au dus la izolarea şi stabilirea structurii unor alcaloizi bis-indolici. Spre deosebire de alţi alcaloizi în molecula cărora nucleul indolic apare de două ori, care prezintă două jumătăţi simetrice (ex. tipul toxiferinei, folicantinei etc.), aceştia sînt compuşi din părţi diferite ca structură.

Scanned with OKEN Scanner

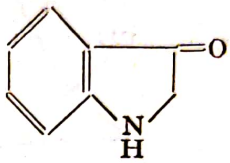
Astfel **voacarina** conţine o parte de tipul ibogaminei şi altă parte înrudită structural cu echitamina, în timp ce în molecula **leurocristinei** restul ibogaminic se leagă de o componentă de tipul aspidosperminei.

## DERIVAŢI AI OXINDOLULUI ŞI INDOXILULUI

Oxindolul şi indoxilul sînt derivaţi oxigenaţi ai indolului



Oxindol



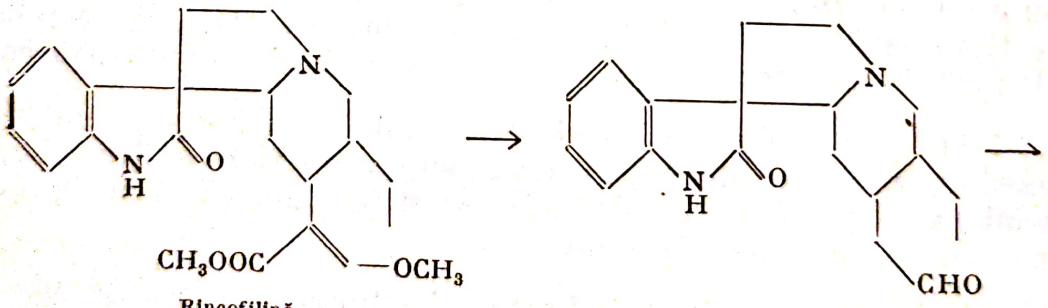
Indoxil

În această grupă se cunosc mai multe tipuri de alcaloizi.

DERIVAŢI AI OXINDOLULUI. Sînt răspîndiţi în *Rubiaceae* şi *Loganiaceae.*

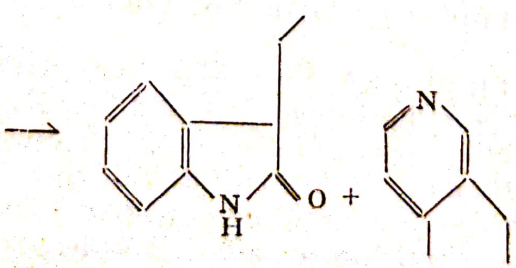
**Tipul rincofilinei.** Izolată pentru prima dată din *Uncaria rhynchophylla*, **rincofilina** s-a dovedit a fi identică cu mitrinermina obţinută din diferite specii de *Mitragyna* (Raymond-Hamet, 1934).

Sub acţiunea acizilor minerali la cald se transformă în rincofilal, care prin dehidrogenare cu cărbune paladat dă 3-etil-oxindolul şi β-colidina. Această reacţie dă indicii preţioase asupra structurii.



Rincofilină

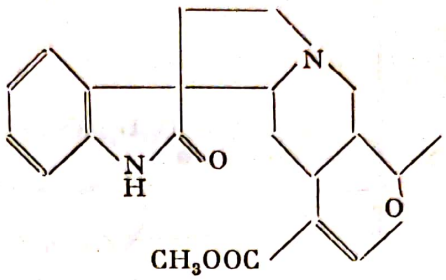
Rincofilal



3-Etil-oxindol

β-Colidină

**Tipul mitrafilinei.** Alcaloizii de acest tip au la bază un sistem pentaciclic. **Mitrafilina** apare în natură sub cele două forme optic active.

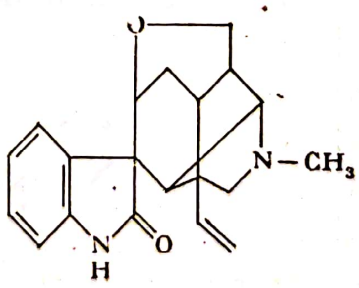



Mitrafilină

H. J. Teuber şi H. Pfaff (1958) au reuşit să transforme caracurina VII într-un derivat oxindolic asemănător mitrafilinei, ceea ce arată înrudirea dintre cele două tipuri de alcaloizi.

Sînt cunoscuţi doi stereoizomeri ai mitrafilinei : **uncarina A** şi **uncarina B.**

**Tipul gelseminei.** Pentru prima dată **gelsemina** a fost izolată din *Gelsemium sempervirens.* Este o substanţă incoloră, care recristalizează din acetonă.

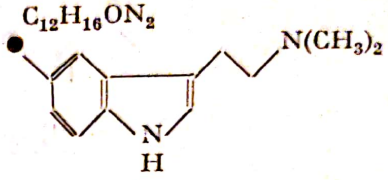
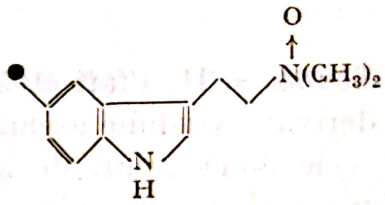
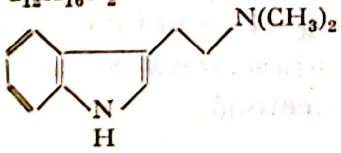
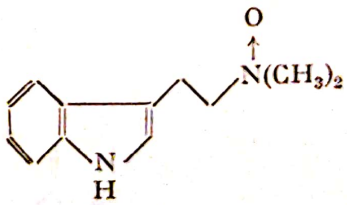
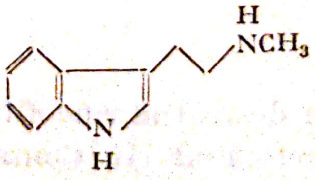



Gelsemină

Dintr-un derivat al rincofilinei, pe o cale destul de lungă, s-a reuşit să se obţină gelsemină (H. Conray şi J. K. Chakrabarti, 1959).

*Tabela*

**Alcaloizi cu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Derivați ai indolului**<br>*Cu indolul necondensat*<br>*Tipul triptaminei*<br>Bufotenină (Mapină) | $C_{12}H_{16}ON_2$  |
| Bufotenin-N-oxid | $C_{12}H_{16}O_2N_2$  |
| N,N-Dimetil-triptamină (Nigerină) | $C_{12}H_{16}N_2$  |
| N-N-Dimetil-triptamin-N-oxid | $C_{12}H_{16}ON_2$  |
| Dipterină | $C_{11}H_{14}N_2$  |

68

nucleu indolic

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 146—147°C | *Amanita mappa, muscaria, pantherina, Piptadenia colubrina, macrocarpa, peregrina* | T. Wieland şi W. Motzel (1953); M. S. Fish şi colab. (1955); I. J. Pachter şi colab. (1959) |
| p.t. 211—214°C | *Piptadenia macrocarpa, peregrina* | M. S. Fish şi colab. (1955) |
| p.t. 48—49°C | *Piptadenia peregrina, macrocarpa, Lespedeza bicolor, Mimosa hostilis, Prestonia amazoica* | Gonçalves de Lima (1946); M. S. Fish şi colab. (1955); I. J. Pachter şi colab. (1959) |
| p.t. 123—128°C (hidrat) | *Piptadenia macrocarpa, peregrina* | M. S. Fish şi colab. (1955) |
| p.t. 87—88°C | *Girgensohnia diptera, Arthrophytum leptocladum, wackchanica* | N. K. Juraşevski şi S. T. Stepanov (1939, 1940); A. A. Konovalova (1949) |

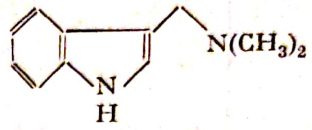
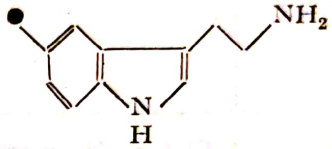
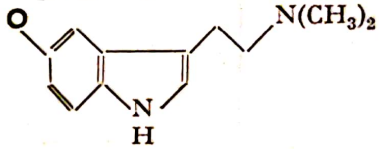
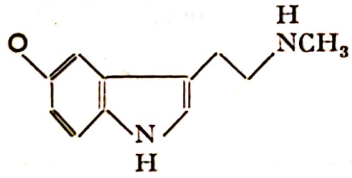
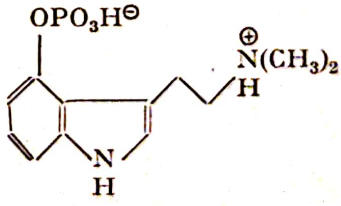
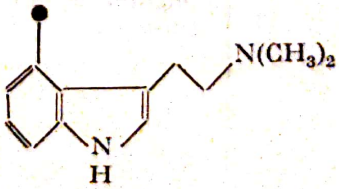
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Donaxină (Gramină) | $C_{11}H_{14}N_2$  |
| 5-Hidroxi-triptamină (Gerotonină, Enteramină) | $C_{10}H_{12}ON_2$  |
| 5-Metoxi-N.N-dimetil-triptamină | $C_{13}H_{18}ON_2$  |
| 5-Metoxi-N-metil-triptamină | $C_{12}H_{16}ON_2$  |
| Psilocibină | $C_{12}H_{17}O_4N_2P$  |
| Psilocină | $C_{12}H_{16}ON_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 138—139°C | *Hordeum vulgare, Arundo donax, Acer saccharium, rubrum* | H. Euler şi H. Hellström (1923); A. P. Orehov şi E. S. Norkina (1935, 1937); H. Euler (1936); I. J. Pachter şi colab. (1959) |
| ulei<br>p.t. 167—168°C<br>(clorhidrat) | *Gossypium hirsutum, Lycopersicum esculentum, Mucuna pruriens, Musa sapientium, Panaeolus campanulatus, Symplocarpus foetidus, Urtica dioica, Persea gratissima, Prunus domestica, Panaeolus acuminatus, Musa paradisiaca* | K. Bowden şi colab. (1954); G. B. West (1958—1959); S. Udenfriend şi colab. (1959) |
| p.t. 68°C | *Dyctyoloma incanescens* | I. J. Pachter şi colab. (1959) |
| ulei<br>p.t. 165—166°C<br>(clorhidrat) | *Phalaris arundinacea* | S. Wilkinson (1958) |
| p.t. 185—195°C | *Psilocybe mexicana, aztecarum, cerulescens, semperviva, zapotecorum, Stropharia cubensis* | A. Hofmann şi colab. (1958) |
| p.t. 173—176°C | *Psilocybe mexicana, aztecorum, semperviva, Stropharia cubensis* | A. Hofmann şi colab. (1958) |

Scanned with OKEN Scanner

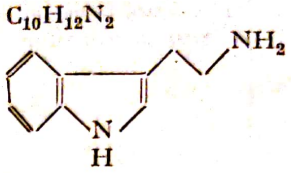
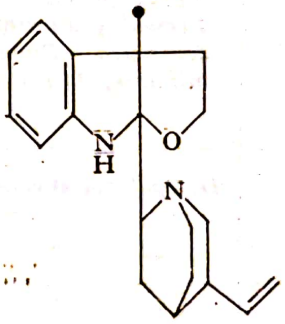
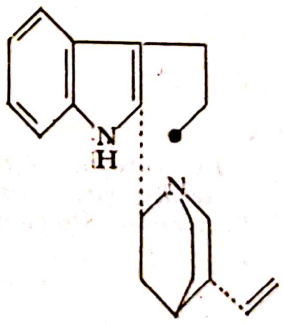
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Triptamină | $C_{10}H_{12}N_2$  |
| *Tipul cinconaminei*<br>Chinamină | $C_{19}H_{24}O_2N_2$  |
| Cinconamină | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| Conchinamină<br>(Epichinamină) | $C_{19}H_{24}O_2N_2$<br>vezi chinamina<br>(stereoizomeri) |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 118°C | *Acacia floribunda, pruinosa* și alte specii de *Acacia, Coprinus micaceus, Lycopersicum esculentum, Prunus domestica, Solanum melongena* | A. J. Ewins și P. P. Laidlaw (1910); E. P. White (1944, 1951, 1957); G. B. West (1958, 1959); S. Udenfriend și colab. (1959) |
| p.t. 185—186°C $[\alpha]_D$ +104,5° (etanol) | *Cinchona succirubra, ledgeriana, calisaya, nitida, erythrantha, erythroderma, officinalis, rosulenta* | O. Hesse (1872, 1877, 1881); K. Kirby (1945); B. Witkop (1950) |
| p.t. 194°C $[\alpha]_D$+121,1° (etanol) | *Remijia purdieana* | Arnaud (1881); B. Witkop (1950); R. L. Augustine (1959) |
| p.t. 121 °C | *Cinchona rosulenta, succirubra* | O. Hesse (1877, 1881); C. C. J. Culvenor și colab. (1950) |

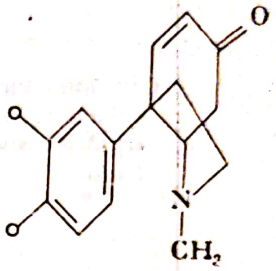
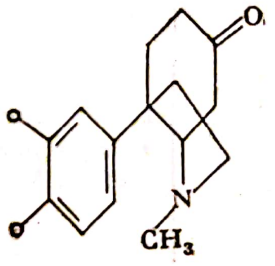
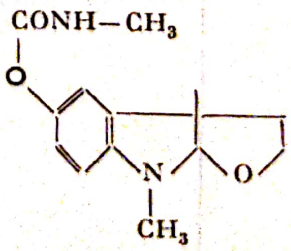
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul mesembrinei*<br>(±)-Mesembrenină | $C_{17}H_{21}O_3N$<br>  |
| (−)-Mesembrină | $C_{17}H_{23}ON_3$<br>  |
| *Cu ciclul indolic condensat cu alte cicluri*<br>*a) Derivați triciclici*<br>*Tipul fisoveninei*<br>Fisovenină | $C_{14}H_{18}O_3N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 88—89°C | *Sceletium namaquense* | A. Popelak și colab. (1960) |
| $p.f._{0,3}$ 186—190°C $[\alpha]_D$ —55,4° | *Mesembryanthemum anatomicum, expansum, tortuosum, Sceletium namaquense* | C. Hartwich și E. Zwicky (1914); C. Rimington și G. C. S. Roets (1938); A. Popelak și colab. (1960) |
| p.t. 124—125°C | *Physostigma venenosum* | A. H. Salway (1911); B. Robinson (1964) |

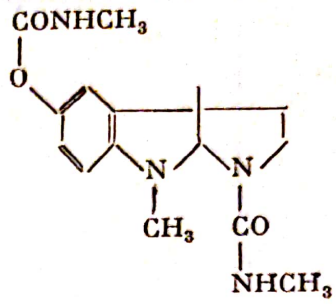
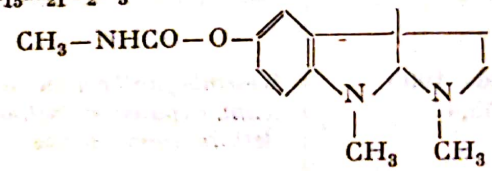
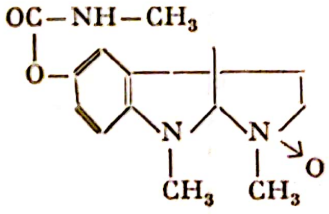
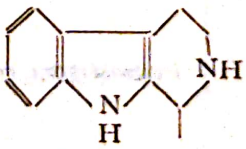
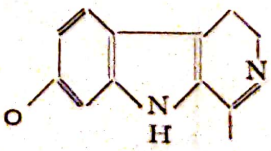
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul fisostigminei* | |
| Eseramină | $C_{16}H_{22}O_3N_4$  |
| Fisostigmină (Eserină) | $C_{15}H_{21}O_2N_3$  |
| Geneserină (N-Oxidul fisostigminei, Eseridină) | $C_{15}H_{21}O_3N_3$  |
| *Tipul harmanului* | |
| Eleagnină [(±)-Tetrahidro-harman] | $C_{12}H_{14}N_2$  |
| Harmalină | $C_{13}H_{14}ON_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 240—242°C $[\alpha]_D$—289° (etanol) | *Physostigma venenosum* | A. Ehrenberg (1893); A. H. Salway (1911); J. F. McGhie şi colab. (1962); B. Robinson şi G. Spiteller (1964) |
| p.t. 105—106°C şi 86—87 °C $[\alpha]_D$—75,8° (cloroform) | *Physostigma venenosum* | Jobst şi O. Hesse (1864); H. King şi R. Robinson (1933, 1934); H. Hoshino (1934); P. Julian (1934, 1935); J. Harley-Mason şi A. H. Jackson (1954) |
| p.t. 128—129°C $[\alpha]_D$—175° (etanol) | *Physostigma venenosum* | M. Polonovski şi C. Nitzberg (1915) |
| p.t. 180—181°C | *Elaeagnus angustifolia, hortensis, orientalis, spinosa, Leptactina densiflora, Petalostylis labicheoides* | P. S. Massagetov (1946); G. P. Menşikov şi colab. (1950); G. M. Badger şi A. F. Beecham (1951); R. R. Paris şi colab. (1957) |
| p.t. 250—251°C | *Peganum harmala, Banisteria caapi* | F. Goebel (1841); H. W. Perkin jr. şi R. Robinson (1927); F. A. Hochstein şi A. M. Paradies (1957) |

Scanned with OKEN Scanner

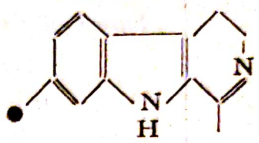
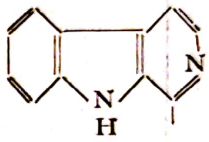
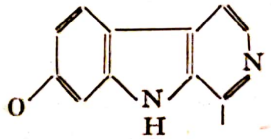
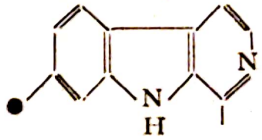
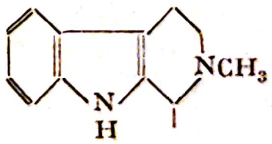
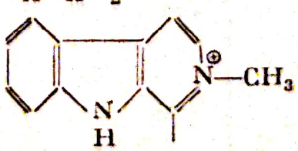
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Harmalol | $C_{12}H_{15}ON_2$  |
| Harman (Aribină, Loturină) | $C_{12}H_{10}N_2$  |
| Harmină (Banisterină, Iageină, Telepatină) | $C_{13}H_{12}ON_2$  |
| Harmol (O-Desmetilharmină) | $C_{12}H_{10}ON_2$  |
| Leptocladină ($N_b$-Metil-tetrahidro-harman) | $C_{13}H_{16}N_2$  |
| Melinonină F ($N_b$-Metil-harman) | $C_{13}H_{13}N_2^{\oplus}$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 212°C | *Peganum harmala* | F. Goebel (1941); O. Fischer (1901) |
| p.t. 237—238°C | *Arariba rubra, Passiflora incarnata, Symplocos racemosa, Zygophyllum fabago* | R. Rieth (1861); O. Hesse (1878); O. Fischer (1901); E. Späth (1920); H. W. Perkin jr. şi R. Robinson (1921); R. Neu (1956); J. Lutomski (1959) |
| p.t. 257—258°C | *Peganum harmala, Banisteria caapi, Banisteriopsis inebrians, Cabi paraensis, Passiflora incarnata, Zygophyllum fabago* | I. Fritzsche (1848); E. Merck (1928); Barriga Villalba (1925); W. B. Mors şi P. Zaltzman (1954); B. Borkowski (1959) |
| p.t. 321°C | *Passiflora incarnata, Zygophyllum fabago* | J. Lutomski (1959); Borkowski (1959) |
| p.t. 109—110°C | *Arthrophyllum leptocladum, wackchanica* | N. K. Iuraşevski (1939, 1941); A. A. Konovalova (1949) |
| p.t. 288°C (clorură) | *Strychnos melinoniana* | E. Bächli şi colab. (1957) |

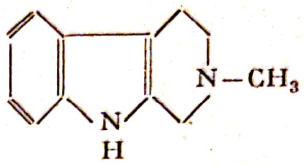
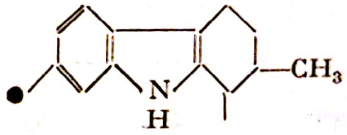
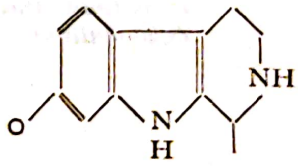
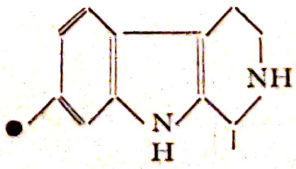
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| $N_b$-Metil-tetrahidro-β-carbolină | $C_{12}H_{14}N_2$  |
| $N_b$-Metil-tetrahidro-harmol | $C_{13}H_{16}ON_2$  |
| (+)-Tetrahidro-harmină | $C_{13}H_{16}ON_2$  |
| (±)-Tetrahidro-harmină (Leptaflorină) | $C_{13}H_{16}ON_2$ |
| Tetrahidro-harmol | $C_{12}H_{14}ON_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 216—218°C | *Arthrophythum leptocladum* | T. F. Platonova și colab. (1958) |
| p.t. 268—270°C | *Elaeagnus angustifolia* | T. F. Platonova și colab. (1956) |
| p.t. 198—200°C<br>$[\alpha]_D$ +32° (cloroform) | *Banisteria caapi* | F. A. Hochstein și A. M. Paradies (1957) |
| p.t. 199—200°C | *Leptactina densiflora* | R. R. Paris și colab. (1955—1957) |
| p.t. 256°C | *Elaeagnus angustifolia* | T. F. Platonova și colab. (1958) |

Scanned with OKEN Scanner

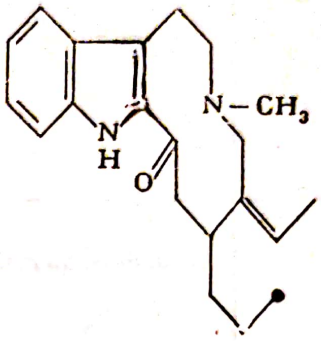
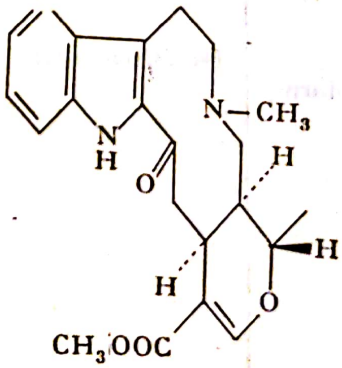
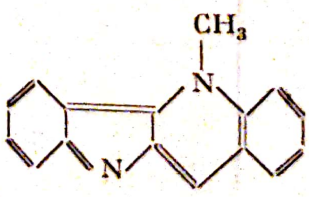
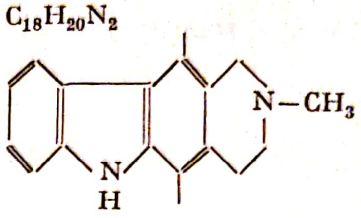
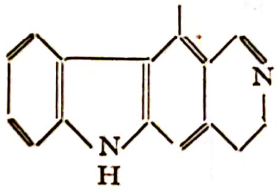
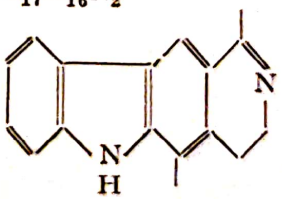
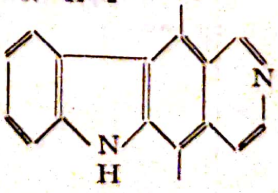
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul burnamicinei* | |
| Burnamicină | $C_{19}H_{24}O_2N_2$  |
| Picrafilină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |
| *b) Derivați tetraciclici* *Tipul criptolepinei* Criptolepină | $C_{16}H_{12}N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 198—200°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$—291° | *Hunteria eburnea* | M. F. Bartlett și colab. (1963) |
| p.t. 255°C<br>$[\alpha]_D$—37° (cloroform) | *Picralima nitida* | G. Ledouble și colab. (1964); J. Lévy și colab. (1964) |
| p.t. 166—169°C (hidrat) | *Cryptolepis triangularis, sanguinolenta* | Ed. Clinquart (1929); E. Delvaux (1931); R. Hamet (1938); E. Gellert și colab. (1951) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul olivacinei*<br>U-Alcaloid B (N-Metiltetra-hidro-elipticină) | $C_{18}H_{20}N_2$<br>  |
| U-Alcaloid D | $C_{17}H_{16}N_2$<br>(Amestec de 1,2-dihidro-elipticină și 1,2-dihidro-olivacină) |
| 1,2-Dihidro-elipticină | $C_{17}H_{16}N_2$<br>  |
| 1,2-Dihidro-olivacină | $C_{17}H_{16}N_2$<br>  |
| Elipticină | $C_{17}H_{14}N_2$<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 215—218°C | *Aspidosperma ulei* | J. Schmutz şi F. Hunziker (1959) |
| p.t. 308—312°C | *Aspidosperma ulei* | J. Schmutz şi F. Hunziker (1958) ; H. Lehner şi J. Schmutz (1961) |
| p.t. 287—290°C | *Aspidosperma ulei* | H. Lehner şi J. Schmutz (1961) |
| p.t. 307—318°C (desc.) | *Aspidosperma ulei* | H. Lehner şi I. Schmutz (1961) |
| p.t. 311—315°C | *Ochrosia elliptica, sandwicensis* | S. Goodwin şi colab. (1959) |



Scanned with OKEN Scanner

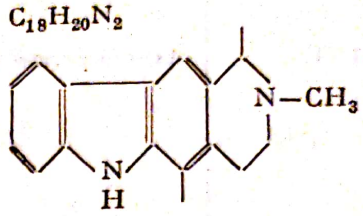
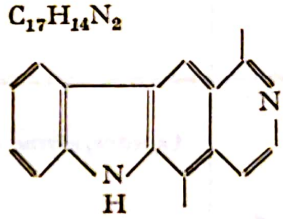
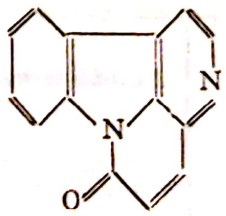
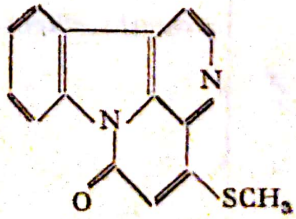
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Gutambuină (u-Alcaloid C) | $C_{18}H_{20}N_2$  |
| (±)-Gutambuină (N-Metil-tetrahidro-olivacină) | $C_{18}H_{20}N_2$ |
| Olivacină | $C_{17}H_{14}N_2$  |
| *Tipul cantinonei*<br>Cantinonă | $C_{14}H_8ON_2$  |
| Metil-tiocantinonă | $C_{15}H_{10}ON_2S$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 249—252°C $[\alpha]_D$+112° (piridină) | *Aspidosperma ulei, longepetiolatum, australe* | J. Schmutz şi colab. (1958); G. B. Marini-Bettolo şi J. Schmutz (1959) |
| p.t. 223—225°C | *Aspidosperma australe* | M. Ondetti şi V. Deulofeu (1959) |
| p.t. 318—324°C | *Aspidosperma olivaceum, longepetiolatum, australe, Tabernaemontana psychotrifolia* | J. Schmutz şi F. Hunziker (1958); G. B. Marini-Bettolo şi J. Schmutz (1959) |
| p.t. 163°C | *Pentaceras australis, Zanthoxylum suberosum* | H. F. Haynes şi colab. (1952); J. R. Cannon şi colab. (1953) |
| p.t. 253 °C | *Pentaceras australis* | H. F. Haynes şi colab. (1952); E. R. Nelson şi J. R. Price (1952) |

Scanned with OKEN Scanner

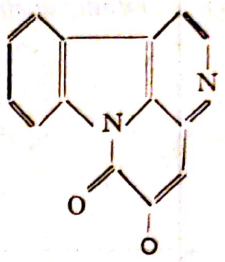
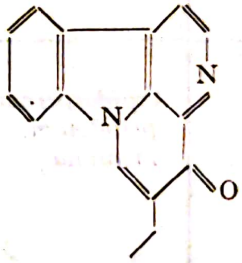
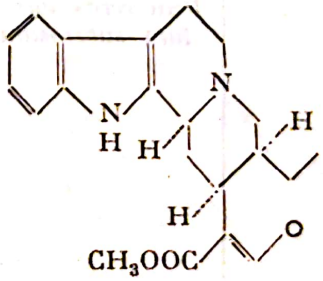
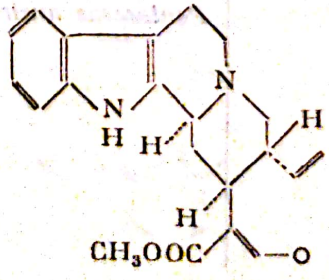
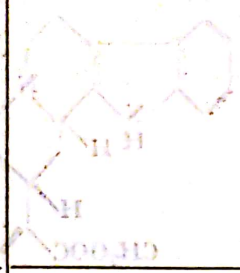
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Metoxi-cantinonă | $C_{15}H_{10}O_2N_2$  |
| Tuboflavină | $C_{16}H_{12}ON_2$  |
| *Tipul corinanteinei* | |
| Corinanteidină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |
| Corinanteină | $C_{22}H_{26}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 242°C | *Pentaceras australis*  | H. F. Haynes şi colab. (1952); E. R. Nelson şi J. R. Price (1952) |
| p.t. 207—208°C | *Pleiocarpa tubicina* | C. Kump şi colab. (1963) |
| p.t. 125°C $[\alpha]_D$—171° (metanol) | *Pseudocincona africana* | M. M. Janot şi R. Goutarel (1944); M. M. Janot şi colab. (1953, 1955) |
| p.t. 117°C şi 168°C $[\alpha]_D$—28,1° (metanol) | *Pseudocincona africana, Corynanthe johimbe* | E. Fourneau (1909); P. Karrer şi H. Salomon (1926); P. Karrer şi P. Ensli (1949); M. M. Janot şi colab. (1950, 1951); E. E. van Tamelen şi colab. (1956, 1957) |

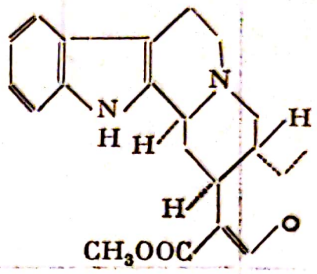
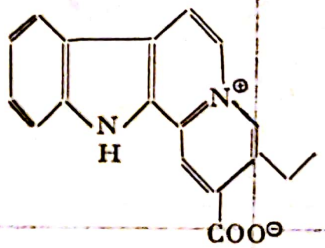
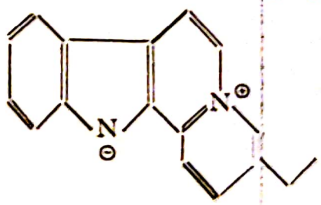
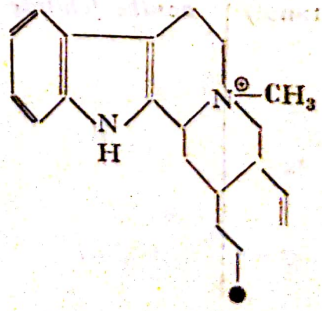
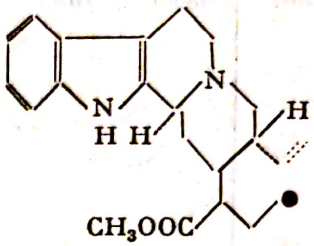
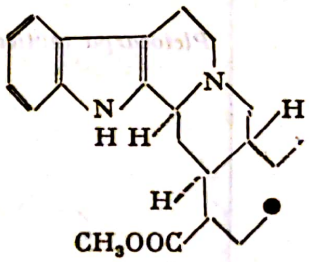
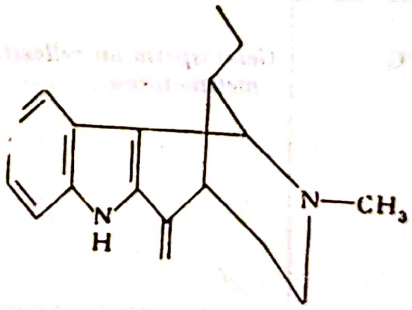
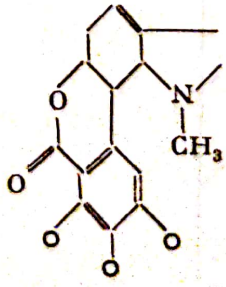
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Dihidro-corinanteină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |
| Flavocarpină | $C_{18}H_{13}O_2N_2$  |
| Flavopereirină (Melinonină G) | $C_{17}H_{14}N_2$ respectiv $C_{17}H_{15}N_2^{\oplus}$  |
| Melinonină B | $C_{20}H_{27}ON_2^{\oplus}$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 177°C<br>$[\alpha]_D$ +28° (metanol) | *Corynanthe johimbe, Pseudocinchona africana* | P. Karrer şi colab. (1952); E. E. van Tamelen şi J. Hester (1959) |
| p.t. 307—308°C | *Pleiocarpa mutica* | G. Büchi şi colab. (1962) |
| p.t. 233—235°C | *Geissospermum vellosii, Strychnos melinoniana* | O. Bejar şi colab. (1956); E. Bächli şi colab. (1957); H. Rapoport şi colab. (1958) |
| p.t. 311°C (clorură)<br>$[\alpha]_D$ —15° (metanol) (clorură) | *Strychnos melinoniana* | E. Schlittler şi J. Hohl (1952) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Sitsirichină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| Tetrahidro-desmetilcorinanteină | $C_{21}H_{28}O_3N_2$  |
| *Tipul uleinei* | |
| Uleină | $C_{16}H_{22}N_2$  |
| *Tipul licorininei* | |
| Albomaculină | $C_{19}H_{23}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 206–208°C<br>$[\alpha]_D$ –58° (metanol) | *Vinca rosea* | G. H. Svoboda și colab. (1961); J. D. Kutney și R. T. Brown (1963) |
| p.t. 216 °C<br>$[\alpha]_D$ –84° (piridină) | *Pausinystalia yohimbe* | T. H. van der Meulen și G. J. M. van der Kerk (1964) |
| p.t. 76–118 °C (aduct cu metanol)<br>$p.f._{0.06}$ 140–145 °C<br>$[\alpha]_D$ + 18,45° (cloroform) | *Aspidosperma ulei, australe, olivaceum, pyricollum* | J. Schmutz și colab. (1957); G. Büchi și E. W. Warnhoff (1959); B. Gilbert și colab. (1960) |
| p.t. 180–181 °C<br>$[\alpha]_D$ + 71,1°<br>(cloroform) | *Haemanthus albomaculatus* | C. Briggs și colab. (1956) |

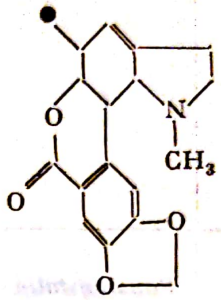
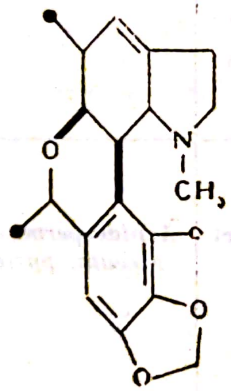
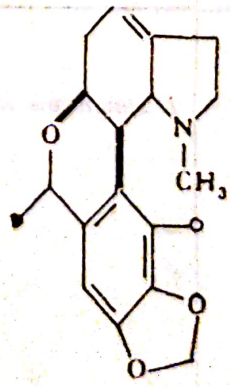
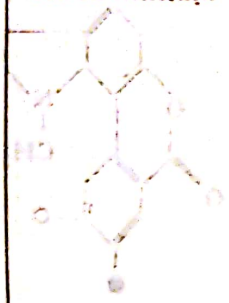
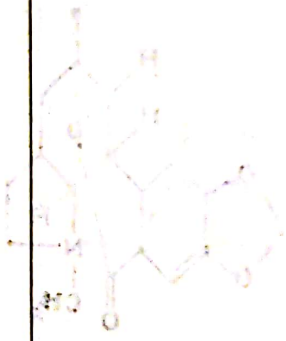
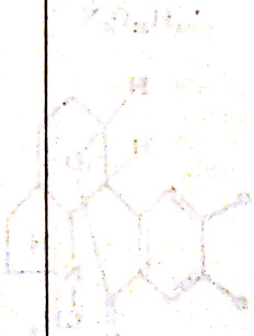
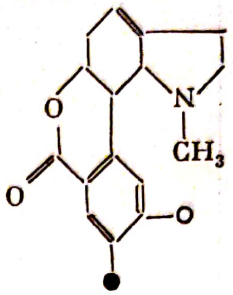
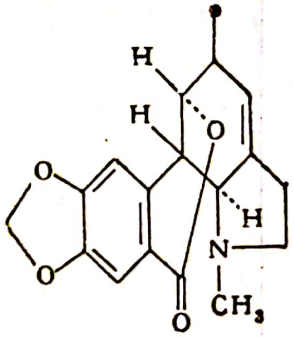
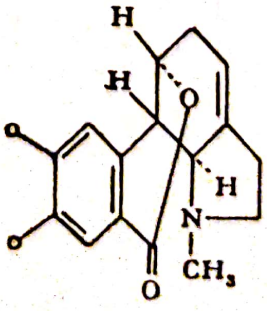
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Clivonină | $C_{17}H_{19}O_5N$  |
| Crigeină | $C_{18}H_{21}O_6N$  |
| Crigenamină | $C_{18}H_{21}O_5N$  |

*Tabela 68 (continuare)*

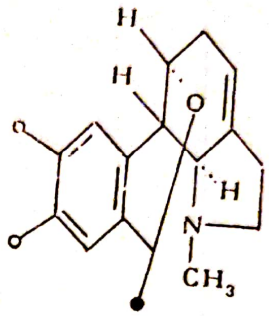
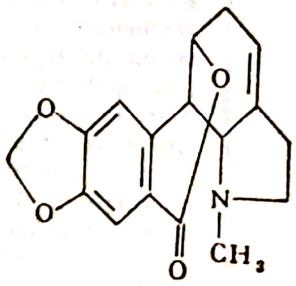
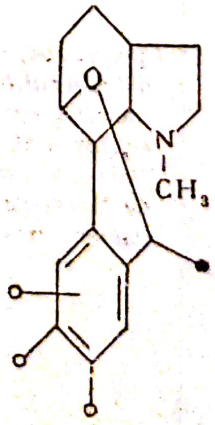
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 199—200 °C<br>$[\alpha]_D$+41,2° | *Clivia miniata*<br>  | C. Briggs și colab. (1956) |
| p.t. 209—210 °C (desc.)<br>$[\alpha]_D$+234° (cloroform) | *Nerine krigeii*<br>  | C. K. Briggs și colab. (1956); P. W. Jeffs și F. L. Warren (1961) |
| p.t. 210—211 °C<br>$[\alpha]_D$+210° (cloroform) | *Nerine krigeii*<br>  | P. W. Jeffs și F. L. Warren (1961); D. F. C. Garbut și colab. (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Demetilhomolicorină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| Hipeastrină | $C_{17}H_{17}O_5N$  |
| Homolicorină (Narcipoetină) | $C_{18}H_{21}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 213—214 °C<br>$[\alpha]_D$ +96,4°<br>(cloroform) | *Lycoris radiata* | S. Yyeo și N. Yanaihara (1959) |
| p.t. 214—215 °C<br>$[\alpha]_D$ +160°<br>(cloroform) | *Hipeastrum vittatum, multiflorus, Amaryllis parkeri, Crinum powellii, defixum, Galanthus nivalis, Haemantus multiflorus, Hymenocallis rotata* și alte specii de *Hymenocallis, Leucojum aestivum, Lycoris radiata, Narcissus incomparabilis* și alte specii de *Narcissus, Pancratium maritimum, Sternbergia fischeriana, Vallota purpurea, Nerine bowdeni* | H. G. Boit (1956); H. G. Boit și W. Döpke (1959, 1960) |
| p.t. 175 °C<br>$[\alpha]_D$ +93°<br>(cloroform) | *Lycoris radiata, albiflora, Hippeastrum rutilum, vittatum, Hymenocallis calathina, rotata, Leucojum aestivum, venum, Narcissus cyclamineus* și alte specii de *Narcissus, Pancratium maritimum, sikenbergeri* | H. Kondo și Tomimura (1929); F. Kolle și K. E. Gloppe (1934); H. G. Boit și W. Döpke (1958, 1959); F. Sandberg și S. Agurell (1959) |

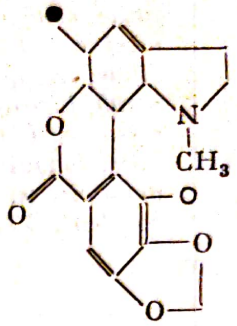
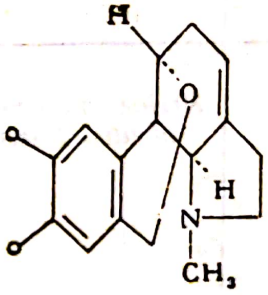
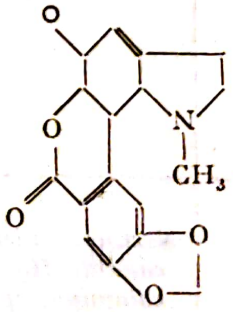
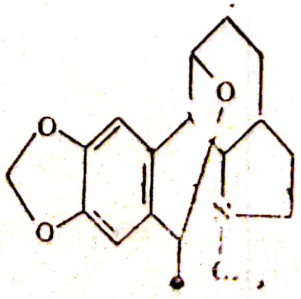
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Licorenină | $C_{18}H_{23}O_4N$  |
| Masonină | $C_{17}H_{17}O_4N$  |
| Nerinină | $C_{11}H_{25}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 199—200 °C<br>$[\alpha]_D$+150°<br>(metanol) | *Lycoris radiata, albiflora, Amaryllis belladonna, Haemanthus albiflos, albomaculatus, katherinae, Hippeastrum brachyandrum, Leucojum aestivum, Narcissus cyclamineus, incomparabilis, jonquilla, poeticus, pseudonarcissus, triandrus, Nerine bowdeni, Zephyranthes citrina* | H. Kondo și colab. (1932); H. G. Boit și W. Döpke (1959, 1960) |
| p.t. 180 °C<br>$[\alpha]_D$+140°<br>(cloroform) | *Nerine masonorum, Galanthus nivalis, Narcissus odorus* | H. G. Boit și W. Döpke (1958, 1960) |
| p.t. 209—210 °C<br>$[\alpha]_D$+155°<br>(cloroform) | *Nerine sarniensis, Zephyranthes candida, Hymenocallis amancaes, calathina, speciosa* | H. G. Boit (1954); H. G. Boit și H. Ehmke (1955, 1957); H. G. Boit și W. Döpke (1958) |

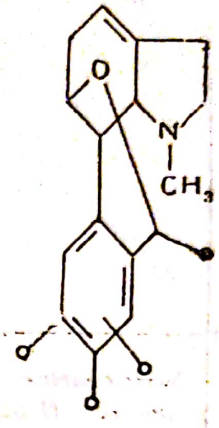
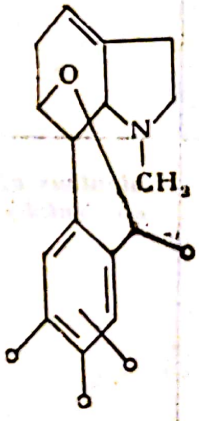
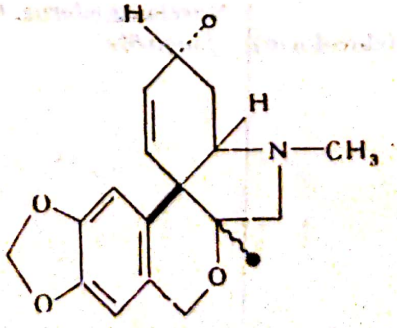
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Neronină | $C_{18}H_{19}O_6N$  |
| Neruscină | $C_{18}H_{23}O_3N$  |
| Nivalină | $C_{18}H_{19}O_5N$  |
| Odulină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

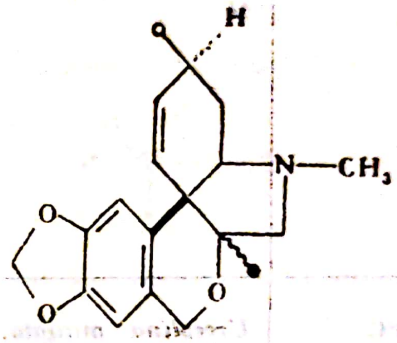
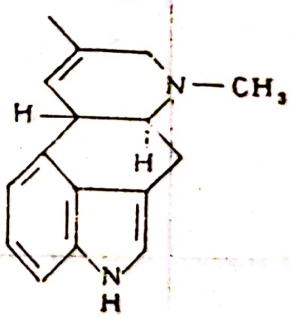
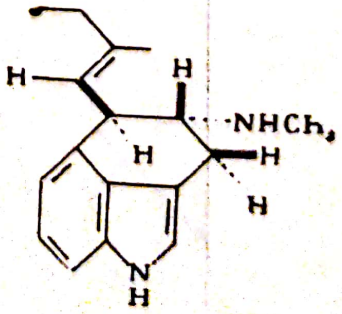
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 196—197°C<br>$[\alpha]_D$+151° (cloroform) | *Nerine krigeii* | C. K. Briggs și colab. (1956); P. W. Jeffs și F. L. Warren (1961) |
| p.t. 118—119°C<br>$[\alpha]_D$+92° (cloroform) | *Nerine carusca, flexuosa, Crinum powelii, Hippeastrum aulicum* | H. G. Boit și H. Ehmke (1957); H. G. Boit și W. Döpke (1960) |
| p.t. 131,5°—132,5°C<br>$[\alpha]_D$+268° (etanol) | *Galanthus nivalis, Hymenocallis occidentalis* | C. Briggs și colab. (1956) |
| p.t. 168°C<br>$[\alpha]_D$+239° (cloroform) | *Narcissus odorus, incomparabilis, jonquilla* | H. G. Boit și colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Urceolină** | $C_{19}H_{25}O_5N$  |
| **Urminină** | $C_{19}H_{23}O_5N$  |
| ***Tipul tazetinei*** | |
| **Crivelină** | $C_{18}H_{21}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

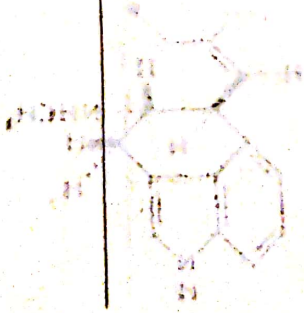
*Tabela 68 (continuare)*

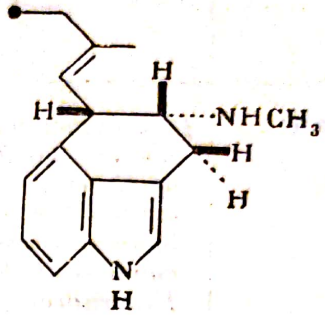
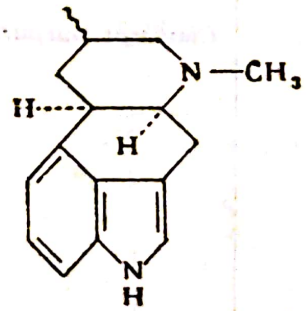
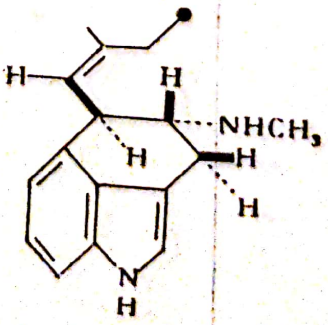
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 189—190°C (corectat) $[\alpha]_D$+180° (cloroform) | *Urceolina miniata, Hippeastrum brachyandrum* | H. G. Boit şi W. Döpke (1957, 1959) |
| p.t. 177—179°C $[\alpha]_D$—40° (cloroform) | *Urceolina miniata, Amaryllis parkeri* | H. G. Boit şi W. Döpke (1957, 1959) |
| p.t. 211—212°C $[\alpha]_D$+277° (cloroform) | *Crinum powelii, erubescens, zeylanicum, Galanthus nivalis* | H. G. Boit şi H. Ehmke (1956); H. M. Fales şi colab. (1959); H. G. Boit şi W. Döpke (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Izotazetină** | $C_{18}H_{21}O_5N$<br>Stereoizomer al tazetinei |
| **Tazetină**<br>(Bază B, Ungernină) | $C_{18}H_{21}O_5N$<br>  |
| *Tipul ergolinei*<br>*Grupa agroclavinei*<br>**Agroclavină** | $C_{16}H_{18}N_2$<br>  |
| **Canoclavină I** | $C_{16}H_{20}ON_2$<br>  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 224—225 °C (clorhidrat) $[\alpha]_D$+66° (cloroform) | *Leucojum aestivum* | N. F. Proskurnina (1957) |
| p.t. 208—209 °C $[\alpha]_D$+155° (cloroform) | *Lycoris radiata, Narcissus caniculatus, (tazetta)* și alte specii de *Narcissus, Chlidanthus fragrans, Elisena longipetala, Galanthus elwesii, nivalis, Haemanthus albiflos, albomaculatus, Hippeastrum vittatum, Hymenocallis amancaes* și alte specii de *Hymenocallis, Leucojum aestivum, Nerine corusca* și alte specii de *Nerine, Pancratium maritimum, Spekalia formosissimo, Sternbergia lutea, Ungernia ferganica, sewerzowii, Urceolina miniata, Zephyranthes candida, carinata, Eucharis amazonica* | H. Kondo și colab. (1932); W. C. Wildman și C. I. Kaufmann (1954); N. F. Proskurnina (1955); H. G. Boit și W. Döpke (1957, 1958, 1960); F. Sandberg și S. Agurell (1959) |
| p.t. 208—209 °C $[\alpha]_D$—151° (cloroform) | *Claviceps purpurea* | M. Abe (1948, 1954) |
| p.t. 222 °C $[\alpha]_D$—240° (piridină) | *Claviceps purpurea*  | A. Hofmann și colab. (1957); D. Stauffacher și H. Tscherter (1964) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (−)-Canoclavină II | $C_{16}H_{20}ON_2$  |
| (±)-Canoclavină II | $C_{16}H_{20}ON_2$ |
| Costaclavină | $C_{16}H_{20}N_2$  |
| Izocanoclavină I | $C_{16}H_{20}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 174 °C<br>$[\alpha]_D$ −332°<br>(piridină) | *Claviceps purpurea* | D. Stauffacher şi H. Tscherter (1964) |
| p.t. 179 °C | *Claviceps purpurea* | D. Sauffacher şi H. Tscherter (1964) |
| p.t. 182 °C<br>$[\alpha]_D$+44°<br>(piridină) | *Claviceps purpurea* | M. Abe şi colab. (1956); S. Yamatodani şi M. Abe (1957) |
| p.t. 181 °C<br>$[\alpha]_D$−216° | *Claviceps purpurea* | D. Stauffacher şi H. Tscherter (1964) |

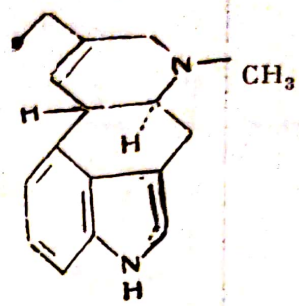
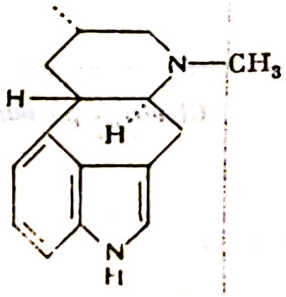
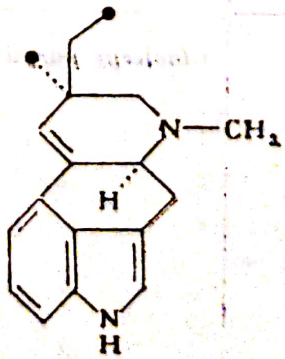
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Elimoclavină | $C_{16}H_{18}ON_2$  |
| Festuclavină | $C_{16}H_{20}N_2$  |
| Izopeniclavină | $C_{16}H_{18}O_2N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 249°C<br>$[\alpha]_D$ −109° (etanol) | *Claviceps purpurea*<br> | M. Abe și colab. (1952, 1955) |
| p.t. 242°C<br>$[\alpha]_D$ −69° (cloroform) | *Claviceps purpurea*<br> | M. Abe și S. Yamatodani (1954); S. Yamatodani și M. Abe (1957) |
| p.t. 163–165°C<br>$[\alpha]_D$ +140° (etanol) | *Claviceps purpurea*<br> | A. Hofmann și colab. (1957) |

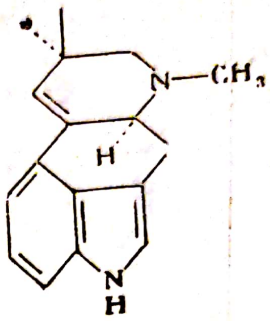
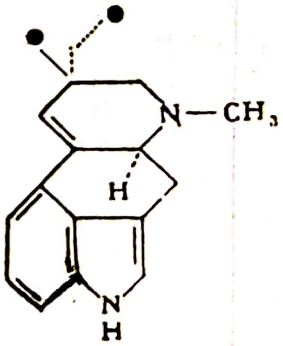
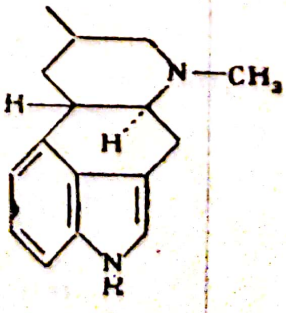
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izosetoclavină | $C_{16}H_{18}ON_2$  |
| Peniclavină | $C_{16}H_{18}O_2N_2$  |
| Piroclavină | $C_{16}H_{20}N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 234—237°C<br>$[\alpha]_D$+129° (etanol) | *Claviceps purpurea* | M. Abe şi colab. (1956);<br>A. Hofmann şi colab. (1957) |
| p.t. 222 °C<br>$[\alpha]_D$+154° (etanol) | *Claviceps purpurea* | A. Stoll şi colab. (1954) |
| p.t. 204°C<br>$[\alpha]_D$—90° (piridină) | *Claviceps purpurea* | M. Abe şi colab. (1956) |

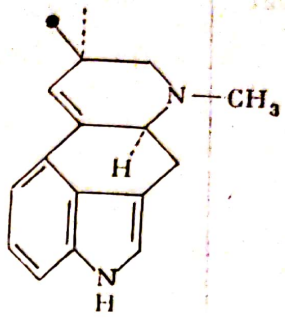
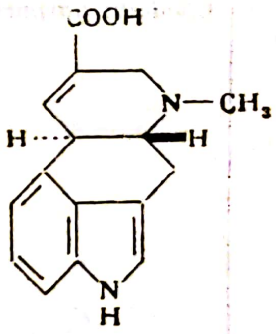
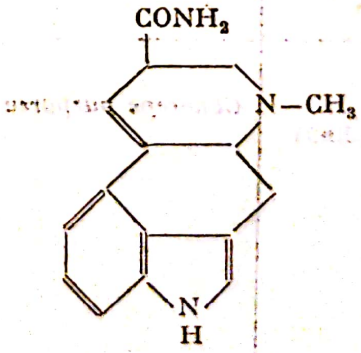
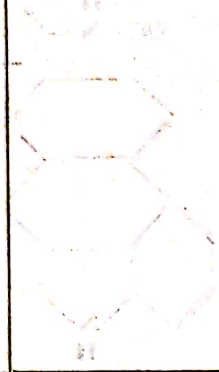
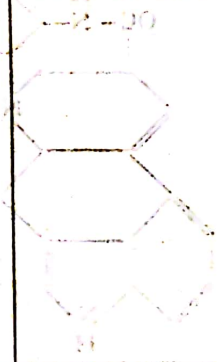
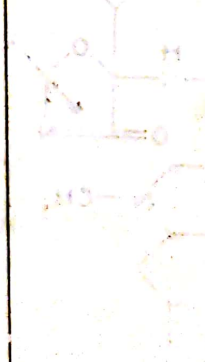
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Setoclavină | $C_{16}H_{18}ON_2$  |
| *Grupa acidului lisergic*<br>Acid 6-metil-$\Delta^{8,9}$— ergolen-8-carboxilic | $C_{16}H_{16}O_2N_2$  |
| Amida acidului lisergic (Izoergină) | $C_{16}H_{17}ON_3$  |
| Amida acidului izolisergic (Ergină) | $C_{16}H_{17}ON_3$ |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 229—234 °C<br>$[\alpha]_D$ +165° (etanol) | *Claviceps purpurea*  | A. Hofmann și colab. (1957) |
| p.t. — 247°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ —208° (hidroxid de sodiu) | *Claviceps paspali*  | H. Kobel și colab. (1964) |
| p.t. 242 °C<br>$[\alpha]_D$ + 10° (piridină) | *Claviceps paspali, Rivea corymbosa, Ipomoea tricolor*  | F. Arcamone și colab. (1960); A. Hofmann și A. Cerletti (1961) |
| p.t. 134 °C<br>$[\alpha]_D$ +489° (piridină) | *Claviceps paspali, Rivea corymbosa, Ipomoea tricolor* | F. Arcamone și colab. (1960); A. Hofmann și A. Cerletti (1961) |

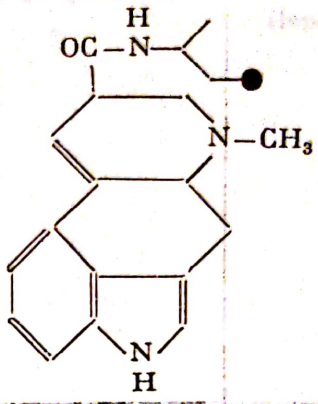
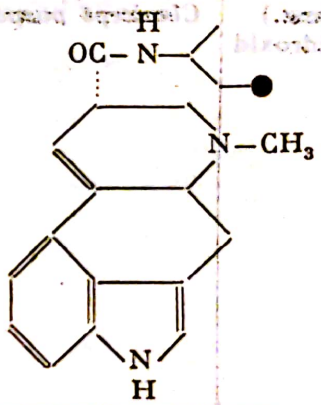
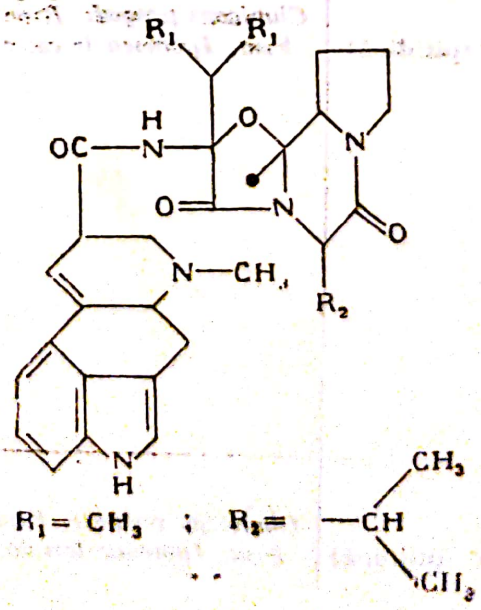
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ergobasină (Ergometrină, Ergonovină, Ergotocină, Ergostretină) | $C_{19}H_{23}O_2N_3$  |
| Ergobasinină (Ergometrinină) | $C_{19}H_{23}O_2N_3$  |
| Ergocornină | $C_{31}H_{39}O_5N_5$  $R_1 = CH_3$ ; $R_2 =$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 162° C<br>$[\alpha]_D$ − 44° (cloroform) | *Secale cornutum* | M. R. Thompson (1935); A. Stoll și A. Hofmann (1938, 1943) |
| p.t. 196 °C<br>$[\alpha]_D$ + 416° (cloroform) | *Secale cornutum* | S. Smith și G. Timmis (1935, 1936); A. Stoll și A. Hofmann (1938) |
| p.t. 182—184 °C<br>$[\alpha]_D$ − 188° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și A. Hofmann (1943) |

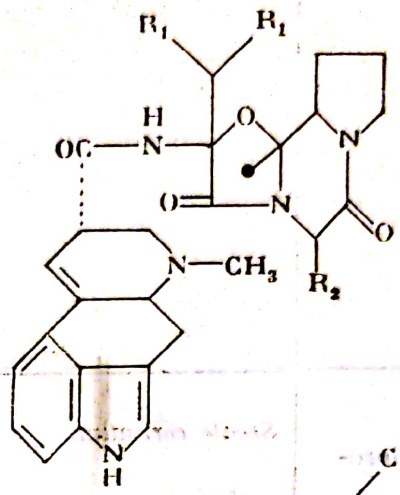
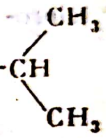
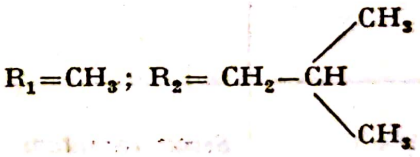
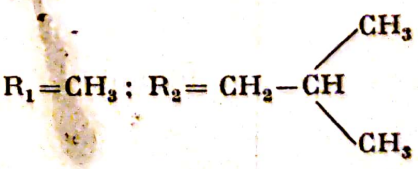
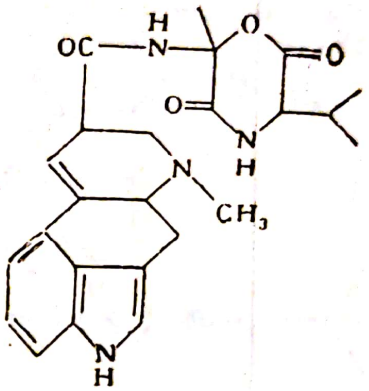
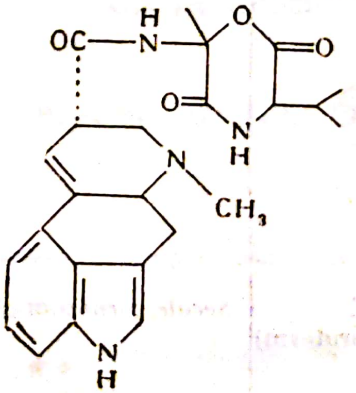
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Ergocorninină** | $C_{31}H_{39}O_5N_5$  $R_1 = CH_3$ ; $R_2 =$  |
| **Ergocriptină (Ergomolină)** | $C_{32}H_{41}O_5N_5$ vezi ergocornina  $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = CH_2-CH(CH_3)_2$ |
| **Ergocriptinină (Ergomolinină)** | $C_{32}H_{41}O_5N_5$ vezi ergocorninina  $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = CH_2-CH(CH_3)_2$ |
| **Ergocristină** | $C_{35}H_{39}O_5N_5$ vezi ergocornina $R_1 = CH_3$ ; $R_2 = CH_2-C_6H_5$ |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 228°C<br>$[\alpha]_D$ + 409° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și A. Hofmann (1943) |
| p.t. 212°C<br>$[\alpha]_D$ −187° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și A. Hofmann (1943); Hashimoto (1946) |
| p.t. 240−242°C<br>$[\alpha]_D$ +408° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și A. Hofmann (1943); Hashimoto (1946) |
| p.t. 155−157°C<br>$[\alpha]_D$ −183° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și E. Burckhardt (1937) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ergocristinină | $C_{35}H_{39}O_5N_5$<br>vezi ergocorninină<br>$R_1 = CH_3$ ; $R_2 = CH_2-C_6H_5$ |
| Ergosecalină | $C_{24}H_{28}O_4N_4$<br>  |
| Ergosecalinină | $C_{24}H_{28}O_4N_4$<br>  |
| Ergosină | $C_{30}H_{37}O_5N_5$<br>vezi ergocornina<br>$R_1 = H$ ; $R_2 = CH_2\,CH(CH_3)_2$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 226°C<br>$[\alpha]_D$ +366° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll și E. Burckhardt (1937) |
| | *Claviceps purpurea* | M. Abe și colab. (1959) |
| p.t. 217°C<br>$[\alpha]_D$ +298° (cloroform) | *Claviceps purpurea* | M. Abe și colab. (1959) |
| p.t. 228°C<br>$[\alpha]_D$ −161° (cloroform) | *Secale cornutum* | S. Smith și G. Timmis (1936, 1937) |

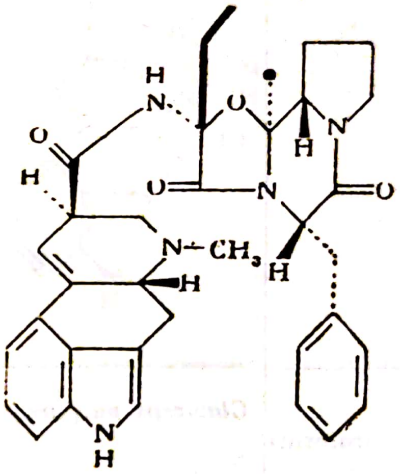
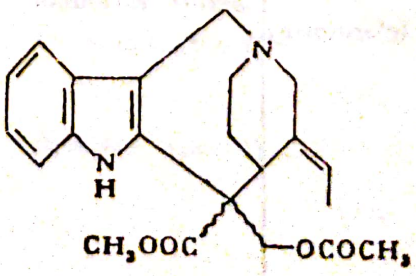
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ergosinină | $C_{30}H_{37}O_5N_5$<br>vezi ergocorninina<br>$R_1 = H$ ; $R_2 = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ |
| Ergostină | $C_{34}H_{37}O_5N_5$<br>  |
| Ergotamină | $C_{33}H_{35}O_5N_5$<br>vezi ergocornina<br>$R_1 = H$ ; $R_2 = CH_2C_6H_5$ |
| Ergotaminină | $C_{33}H_{35}O_5N_5$<br>vezi ergocorninina<br>$R_1 = H$ ; $R_2 = CH_2C_6H_5$ |
| *Tipul valesaminei* | |
| O-Acetil-valesamină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 228 °C $[\alpha]_D$ +522° (cloroform) | *Secale cornutum* | S. Smith și G. Timmis (1936, 1937) |
| p.t. 204 °C (desc.) (crist. cu 1 mol. benzen) $[\alpha]_D$ — 169° (cloroform) | *Secale cornutum* | W. Schlientz și colab. (1964) |
| p.t. 212—214 °C $[\alpha]_D$ — 155° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll (1918, 1922, 1945) |
| p.t. 252 °C $[\alpha]_D$ + 369° (cloroform) | *Secale cornutum* | A. Stoll (1918, 1922, 1945) |
| p.t. 168—171 °C $[\alpha]_D$ + 155 ° | *Vallesia dichotoma* | A. Walser și C. Djerassi (1964) |

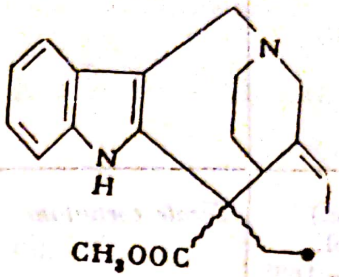
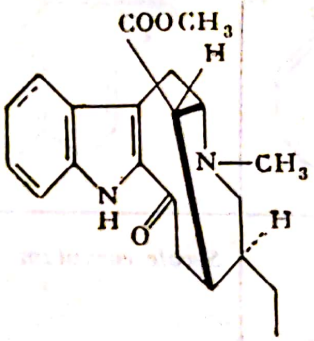
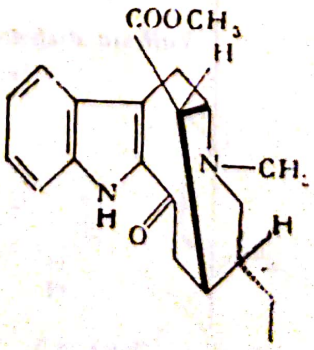
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Valesamină | $C_{20}H_{21}O_3N_2$  |
| *Tipul vobasinei*<br>Dregamină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| Tabernemontanină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 162—165 °C<br>$[\alpha]_D$ + 165° | *Vallesia dichotoma* | A. Walser și C. Djerassi (1964) |
| p.t. 137—140 °C<br>$[\alpha]_D$ — 89,60° | *Voacanga dregei*,<br>*Ervatamia coronaria* | N. Neuss și N. J. Cone (1959);<br>M. Gorman și colab. (1960);<br>U. Renner și colab. (1963) |
| p.t. 208—210 °C<br>217—219 °C<br>$[\alpha]_D$ — 57°<br>(cloroform) | *Tabernaemontana coronaria* | A. N. Ratnagiriswaran și K. Venkatochalom (1939); U. Renner și colab. (1963) |

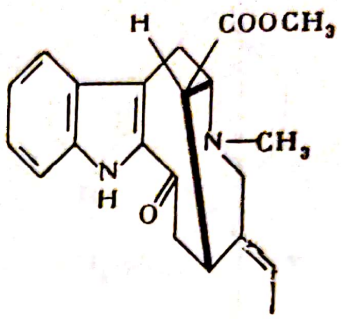
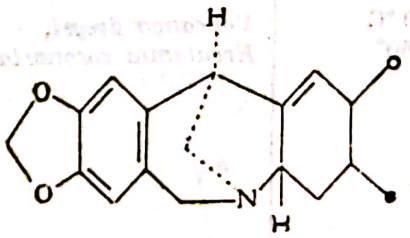
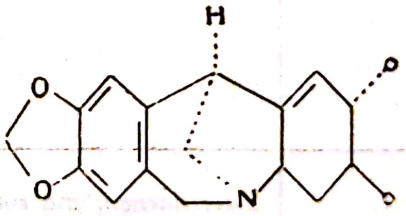
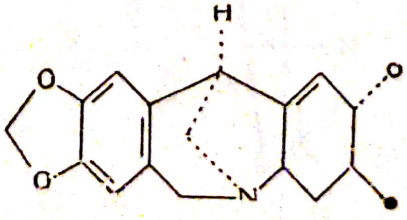
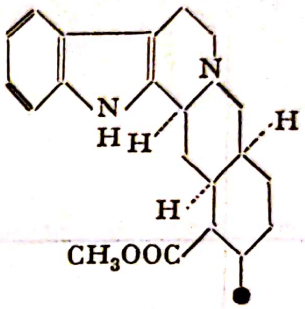
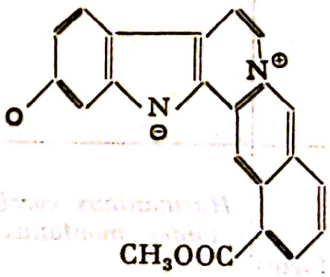
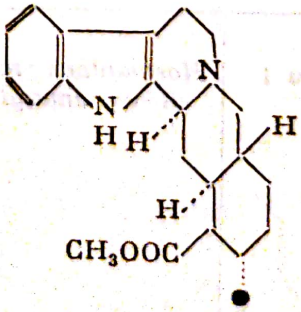
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Vobasină** | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |
| ***Tipul montaninei*** | |
| **Coccinină** | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| **Mantină** | $C_{18}H_{21}O_4N$  |
| **Montanină** | $C_{17}H_{19}O_4N$  |

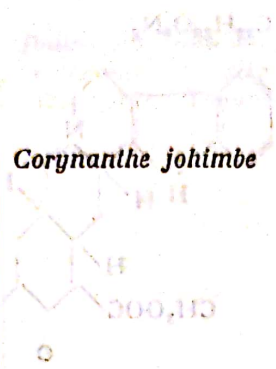
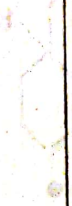
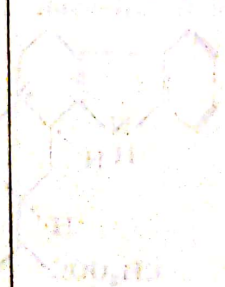
*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 111—113 °C<br>$[\alpha]_D$—158° (cloroform) | *Voacanga africana* | U. Renner (1959); U. Renner şi colab. (1963) |
| p.t. 162—163 °C (corectat)<br>$[\alpha]_D$ — 188,8° (etanol) | *Haemanthus coccineus, amaryl-loides, montanus* | W. C. Wildman şi C. I. Kaufman (1955); Y. Inubushi şi colab. (1960) |
| p.t. 114—116 °C (corectat)<br>$[\alpha]_D$—71,3° (cloroform) | *Haemanthus coccineus, amaryl-loides, montanus* | W. C. Wildman şi C. I. Kaufman (1955); Y. Inubushi şi colab. (1960) |
| p.t. 57—60 °C (cu 1 mol. acetonă)<br>$[\alpha]_D$ — 87,6°<br>(cloroform) | *Haemanthus montanus, coc-cineus, amarylloides, tigrinus* | W. C. Wildman şi C. I. Kaufman (1955); Y. Inubushi şi colab. (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *c) Derivați pentaciclici* | |
| *Tipul yohimbinei* | |
| **Aloyohimbină** | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| **Alstonilină** | $C_{22}H_{18}O_3N_2$  |
| **Corinantină (Rauhimbină)** | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 135—140 °C<br>$[\alpha]_D$ — 84° (piridină)<br> | *Corynanthe johimbe*<br>  | K. Warnat (1926); A. Le Hir şi E. W. Warnhoff (1958) |
| p.t. 372 °C<br> | *Alstonia constricta*<br> | W. L. Hawkins şi R. C. Elderfield (1942); R. C. Elderfield şi B. Fischer (1958) |
| p.t. 221—222 °C<br>$[\alpha]_D$ — 125° (etanol)<br>  | *Pseudocincona africana, Corynanthe johimbe, Rauwolfia canescens, serpentina*<br>  | E. Fourneau (1909); M. Jorio (1939); M. M. Janot şi R. Goutarel (1950); A. Hofmann (1954) |

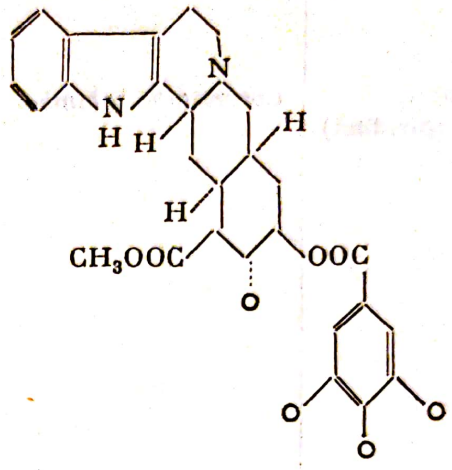
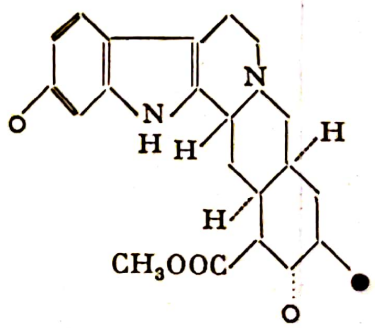
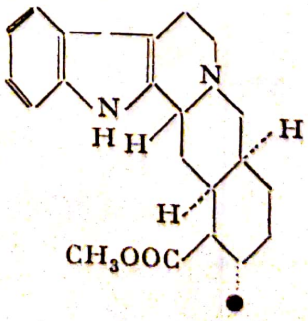
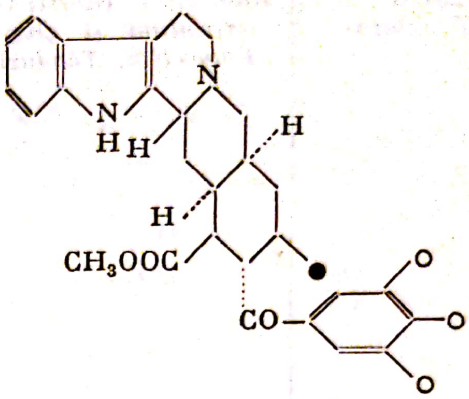
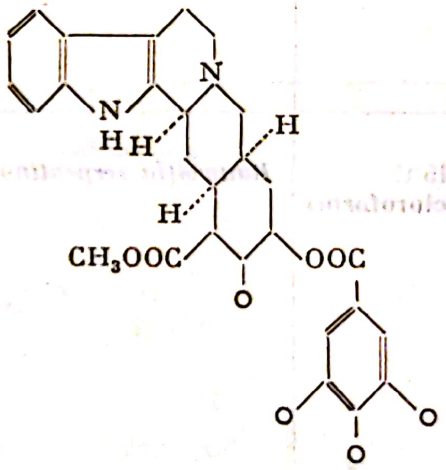
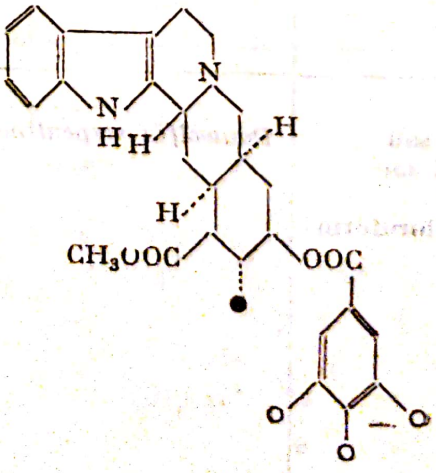
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Deserpidină (Canescină, Recanescină, Raunormnia) | $C_{32}H_{38}O_8N_2$  |
| Esterul metilic al acidului reserpic | $C_{23}H_{30}O_5N_2$  |
| Izorauhimbină (Epi-α-yohimbină) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 229—231°C<br>$[\alpha]_D$ —137° (cloroform) | *Rauwolfia canescens, hirsuta, serpentina* și alte specii de *Rauwolfia, Tonduzia longifolia* | E. Schlittler și colab. (1954); M. W. Klohs și colab. (1955); D. Banes și colab. (1958) |
| p.t. 244—245°C<br>$[\alpha]_D$ —99° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina* | A. Hofmann (1954); C. F. Huebner și colab. (1955) |
| p. t. 225°C sau 181—183°C sau 125—128°C<br>$[\alpha]_D$ —88° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina* | A. Hoffmann (1954); F. E. Bader și colab. (1954); R. Goutarel și colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izoraunescină | $C_{31}H_{36}O_8N_2$  |
| Izoreserpină | $C_{33}H_{40}O_9N_2$  |
| Pseudoreserpină | $C_{32}H_{38}O_9N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p. t. 241—242°C<br>$[\alpha]_D$ —70° (cloroform) | *Rauwolfia canescens, ligustrina* | N. Hosansky şi E. Smith (1955); C. F. Huebner şi E. Schlittler (1957); J. M. Müller (1957) |
| p.t. 150—155 °C<br>$[\alpha]_D$ —164° (cloroform) | *Rauwolfia ligustrina* | J. M. Müller (1957) |
| p. t. 257—258 °C<br>$[\alpha]_D$ —65° (cloroform) | *Rauwolfia canescens, heterophylla, ligustrina* | M. W. Klohs şi colab. (1956, 1957); E. E. van Tamelen şi C. W. Taylor (1957) |

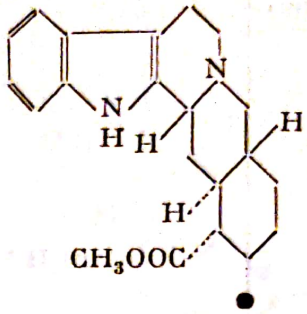
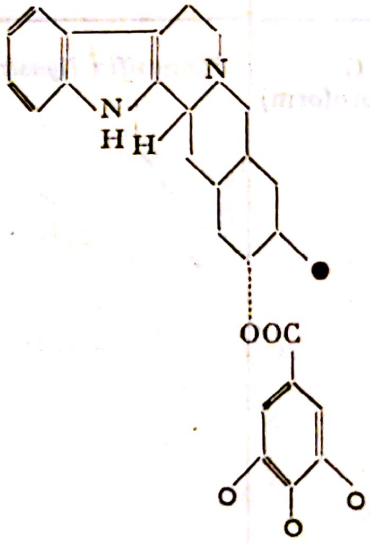
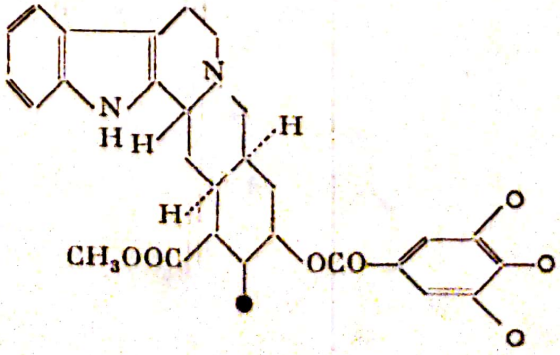
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Pseudoyohimbină (Yohimben) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| Raugustină | $C_{32}H_{38}O_9N_2$  |
| Raujemidină | $C_{33}H_{40}O_9N_2$ probabil stereoizomer al reserpinei |
| Raunescină | $C_{31}H_{36}O_8N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p. t. 268 °C<br>$[\alpha]_D$ +27°<br>(piridină) | *Corynanthe johimbe, Rauwolfia canescens, tetraphylla* | P. Karrer și H. Salomon (1926) ; C. Djerassi și colab. (1957) |
| p.t. 262—263 °C<br>(azotat)<br>$[\alpha]_D$ −50°<br>(cloroform) | *Rauwolfia ligustrina* | J. M. Müller (1957) |
| p. t. 144—150 °C<br>(hidrat)<br>$[\alpha]_D$ −88° ±1°<br>(cloroform) | *Rauwolfia canescens* | P. R. Ulshafer și colab. (1956) |
| p. t. 254—255 °C<br>(azotat)<br>$[\alpha]_D$ −74°<br>(cloroform) | *Rauwolfia canescens, heterophylla, ligustrina, mattfeldiana, grandiflora, ternifolia* | N. Hosansky și E. Smith (1955) ; E. E. van Tamelen și C. W. Taylor (1957) |

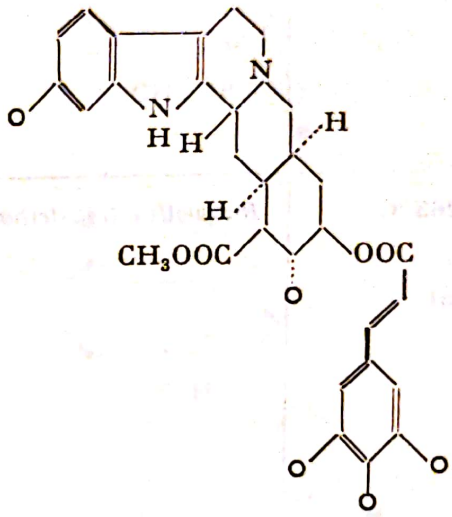
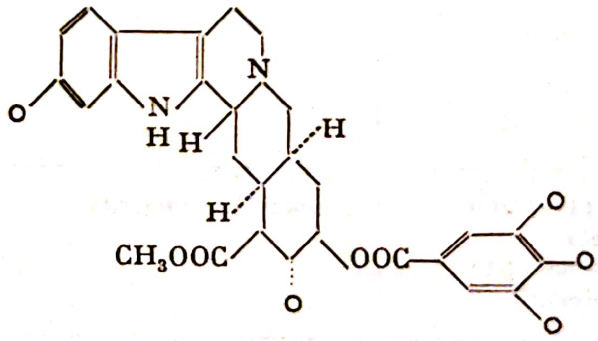
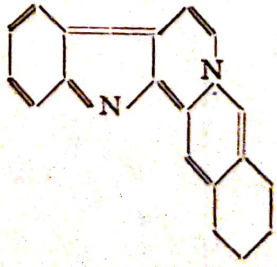
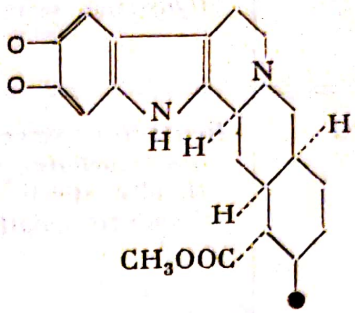
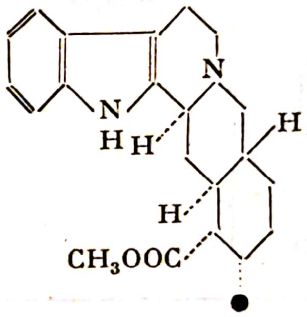
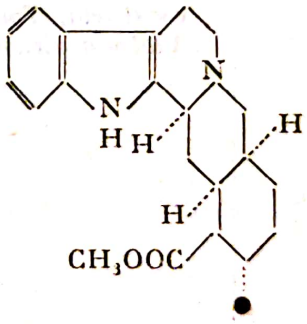
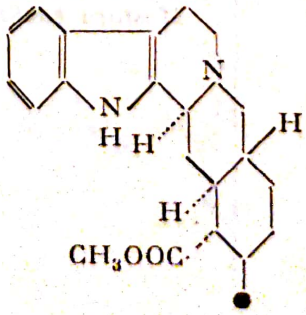
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Renoxidină<br>(Reserpoxidină) | $C_{33}H_{40}O_{10}N_2$<br>N-oxidul reserpinei |
| Rescinamină<br>(Reserpinina lui Haack) | $C_{35}H_{42}O_9N_2$<br>  |
| Reserpină | $C_{33}H_{40}O_9N_2$<br>  |
| Sempervirină | $C_{19}H_{16}N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 238—241°C<br>$[\alpha]_D$ —100°<br>(cloroform) | *Rauwolfia vomitoria, canescens, ligustrina, serpentina* | P. R. Ulshafer şi colab. (1957); J. M. Müller (1957) |
| p. t. 238—239 °C<br>$[\alpha]_D$ —97°<br>(cloroform) | *Rauwolfia serpentina, caffra, amsoniaefolia, cubana, obscura* şi alte specii de *Rauwolfia, Tonduzia longifolia* | E. Haack şi colab. (1954); B. Korzun şi colab. (1957); R. M. Bernal şi colab. (1960) |
| p. t. 277—278 °C<br>$[\alpha]_D$ —118°<br>(cloroform) | *Rauwolfia serpentina, canescens, heterophylla* şi numeroase alte specii de *Rauwolfia, Alstonia constricta, Tonduzia longifolia, Vallesia dichotoma, Vinca rosea* | L. van Ittalie şi A. J. Steenhauer (1932); I. M. Müller şi colab. (1952); B. Korzun şi colab. (1957); R. M. Bernal şi colab. (1960) |
| p. t. 258—260 °C | *Gelsemium sempervirens, elegans, Mostuea buchholzii* | Stevenson şi Sayer (1915); T. Q. Chou (1931); V. Prelog (1949); G. Swan (1949, 1958); M. M. Janot şi colab. (1953) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Seredină | $C_{23}H_{30}O_5N_2$  |
| Yohimbină (Chebrachină) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| α-Yohimbină (Mezoyohimbină, Izoyohimbină, Rauwolscină, Corinantidină) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| β-Yohimbină (Amsonină) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p. t. 291 °C<br>$[\alpha]_D$ −9° ± 1°<br>(piridină) | *Rauwolfia vomitoria* | J. Poisson și colab. (1954, 1958) |
| p.t. 234—235 °C<br>$[\alpha]_D$ +54—55° (etanol) | *Aspidosperma quebracho-blanco, Corynanthe johimbe, Pseudocincona africana, Lochnera lancea, Rauwolfia canescens, fruticosa, heterophylla, lingustrina, serpentina, vomitoria* | L. Spiegel (1896); E. Fourneau și H. J. Page (1914); G. Barger și C. Scholz (1933, 1934); G. R. Clemo și G. A. Swan (1946); E. Haack și colab. (1954); J. M. Müller (1957); N. A. Chaudhury și A. Chatterjee (1959) |
| p.t. 235—236 °C<br>$[\alpha]_D$ −26° (etanol) | *Corynanthe johimbe, Pseudocinchona africana, Rauwolfia canescens* și alte specii de *Rauwolfia, Alstonia constricta* | L. Spiegel (1915, 1926); A. Mookerjee (1941); A. Chatterjee și S. C. Pakrashi (1954); N. A. Chaudhury și A. Chatterjee (1959) |
| p.t. 236—237 °C<br>$[\alpha]_D$ −18° (etanol) | *Corynanthe johimbe, Amsonia elliptica, Rauwolfia canescens* | H. Heineman (1934); S. Kimoto și H. Inoue (1942); A. Hofmann (1955); A. Le Hir și E. W. Warnhoff (1958) |

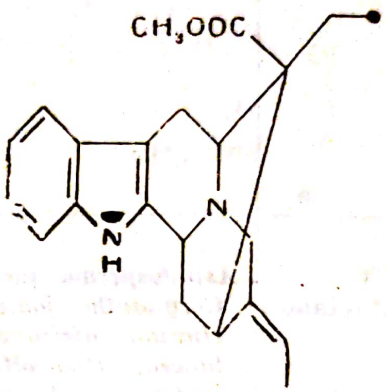
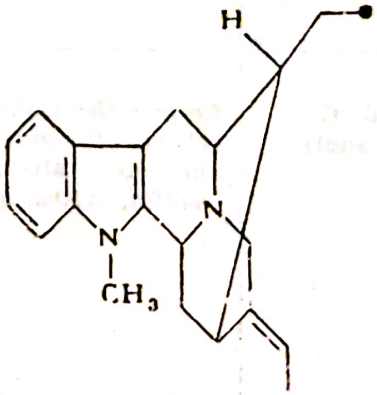
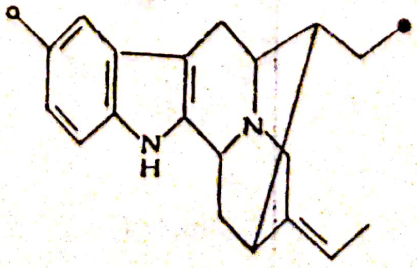
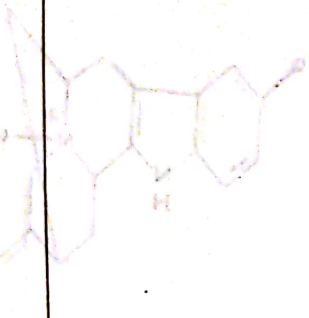
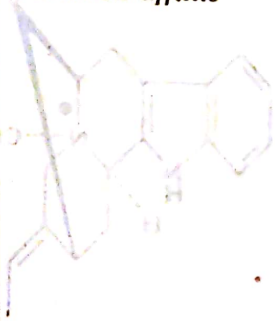
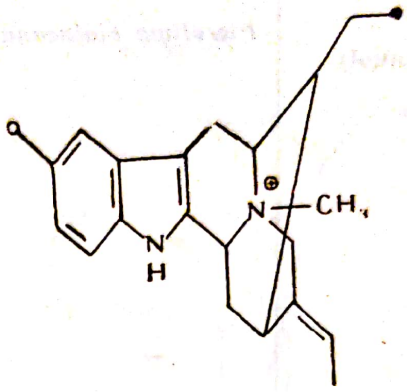
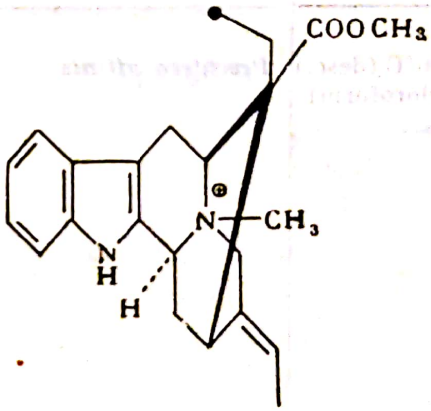
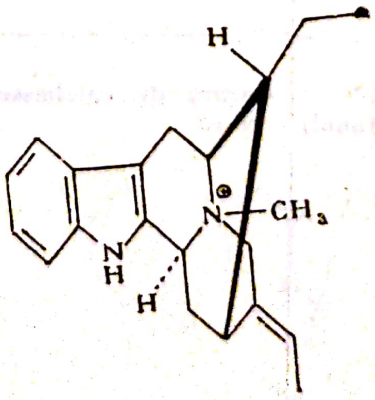
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul sarpaginei* | |
| Acuamidină | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |
| Afinisină | $C_{20}H_{24}ON_2$  |
| C-Alcaloid T (O-Metil-sarpagină, Lochnerină) | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |

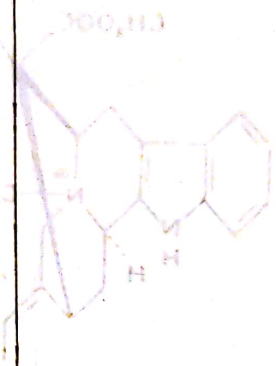
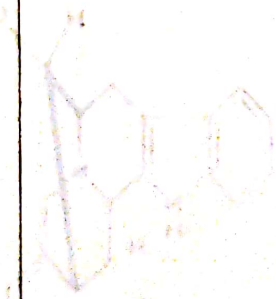
*Tabela 68 (continuare)*

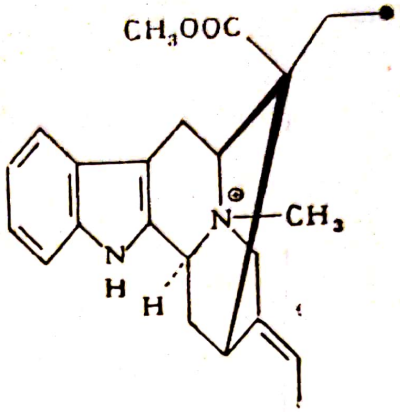
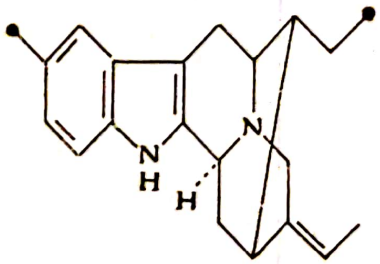
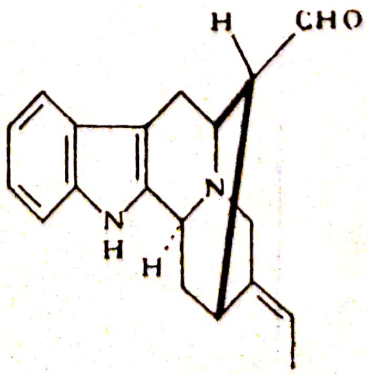
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 248 °C<br>$[\alpha]_D$ +21° (etanol) | *Picralima klaineana*<br>  | T. A. Henry (1932); S. Silvers și A. Tulinsky (1962) |
| p.t. 194—196 °C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ +19° (cloroform) | *Peschiera affinis*<br>  | J. A. Weisbach și colab. (1963); M. P. Cava și colab. (1964) |
| p.t. 202,5—203,5 °C<br>$[\alpha]_D$ +72° ± 2° (etanol) | Curara de calebasse, *Lochnera rosea*<br> | M. M. Janot și J. Le Men (1956); W. Arnold și colab. (1957) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lochneram | $C_{21}H_{27}O_2N_2^{\oplus}$  |
| Macusină A | $C_{22}H_{27}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Macusină B | $C_{20}H_{25}ON_2^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 200—203°C (tetrafenil-borat) $[\alpha]_D$ +21,7° (piridină) (tetrafenil-borat) | Curara de calebasse  | W. Arnold și colab. (1958) |
| p.t. 252°C (clorură) $[\alpha]_D$ —57° (clorură) | *Strychnos toxifera* | A. R. Battersby și colab. (1960); A. R. Battersby și D. A. Yeowell (1964) |
| p.t. 248—249°C (clorură) $[\alpha]_D$ +16° (clorură) | *Strychnos toxifera*  | A. R. Battersby și colab. (1960); A. R. Battersby și D. A. Yeowell (1964) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Macusină C | $C_{22}H_{27}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Sarpagină (Raupină) | $C_{19}H_{22}O_2N_2$  |
| Velosimină | $C_{19}H_{20}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 260—261°C (clorură) $[\alpha]_D$ −60,8° (clorură) | *Strychnos toxifera* | A. R. Battersby și D. A. Yeowell (1964) |
| p.t. 320°C $\alpha]_D$ +54° (piridină) | *Rauwolfia serpentina, sumatrana, canescens, ligustrina* și alte specii de *Rauwolfia, Vinca diformis* | A. Stoll și A. Hofmann (1953); A. F. Thomas (1954); N. A. Chaudhury și A. Chatterjee (1959); M. F. Bartlett și colab. (1960) |
| p.t. 305—306 °C $[\alpha]_D$ +48° (metanol) | *Geissospermum vellosii* | H. Rapoport și R. E. Moore (1962) |

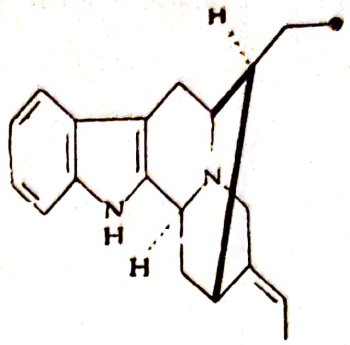
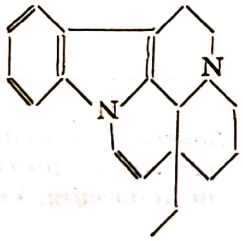
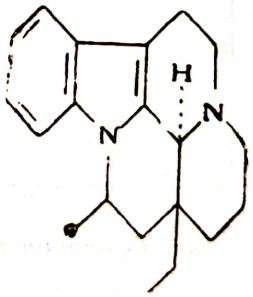
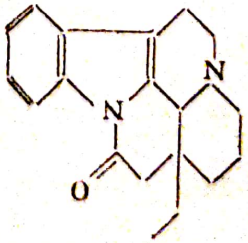
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Velosiminol | $C_{19}H_{22}ON_2$  |
| *Tipul eburnameninei* | |
| Eburnamenină | $C_{19}H_{22}N_2$  |
| Eburnamină | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| (+)-Eburnamonină | $C_{19}H_{22}ON_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 273—275 °C (forma ce cristalizează în ace) $[\alpha]_D$ + 36° (metanol) | *Geissospermum vellosii* | H. Rapoport și R. E. Moore (1962) |
| p.t. 196 °C (picrat) $[\alpha]_D$+183° (cloroform) | *Hunteria eburnea* | M. F. Bartlett și W. I. Taylor (1959, 1960) |
| p.t. 181 °C $[\alpha]_D$—93° (cloroform) | *Hunteria eburnea* | M. F. Bartlett și W. I. Taylor (1959, 1960) |
| p.t. 183 °C $[\alpha]_D$+89° (cloroform) | *Hunteria eburnea* | M. F. Bartlett și W. I. Taylor (1959, 1960) |

Scanned with OKEN Scanner

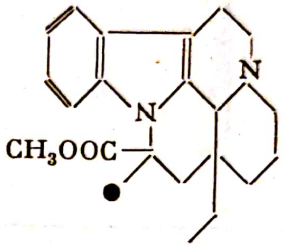
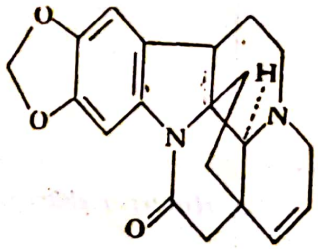
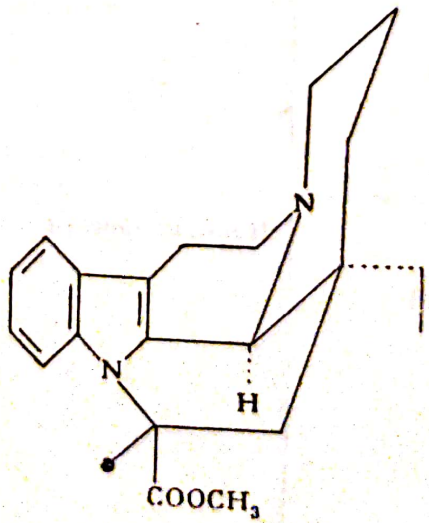
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (±)-Eburnamonină (Vincanorină) | $C_{19}H_{22}ON_2$ |
| 14-Epivincamină | $C_{22}H_{26}O_3N_2$  |
| Izoeburnamină | $C_{19}H_{24}ON_2$ vezi eburnamina și p. 2484 |
| Schizozigină | $C_{20}H_{20}O_3N_2$  |
| Vincamină (Minorină) | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 201–202,5 °C<br>$[\alpha]_D$ 0° ±2°<br>(piridină) | *Vinca minor* | J. Mokrý şi colab. (1963) |
| p.t. 181–185 °C<br>$[\alpha]_D$ −36,4° ±2°<br>(cloroform) | *Vinca minor* | J. Mokrý şi I. Kompiš (1963) |
| p.t. 217–220 °C<br>$[\alpha]_D$ +111°<br>(cloroform) | *Hunteria eburnea* | M. F. Bartlett şi W. I. Taylor (1959, 1960) |
| p.t. 192–193 °C | *Schizozygia caffaeoides* | U. Renner şi P. Karnweisz (1963) |
| p.t. 232–233 °C<br>$[\alpha]_D$ +41°<br>(piridină) | *Vinca minor, difformis, erecta* | E. S. Zabolotnaia (1950); E. Schlittler şi A. Furlenmeier (1953); J. Mokrý şi colab. (1963) |

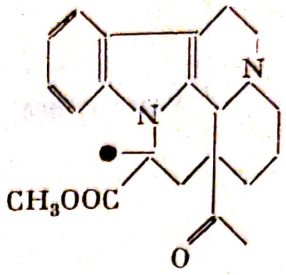
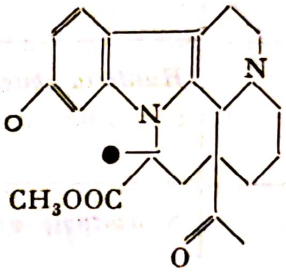
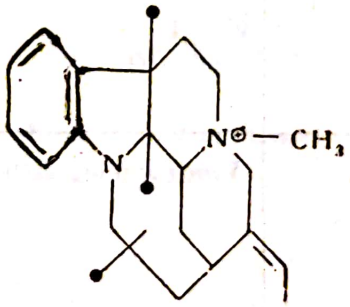
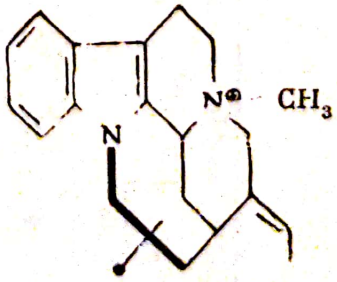
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Vincaminină (Vincarcină) | $C_{21}H_{24}O_4N_2$  |
| Vincinină | $C_{22}H_{26}O_5N$  |
| *Tipul mavacurinei* | |
| Alcaloid Y (Profluorocurină) | $C_{20}H_{27}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Mavacurină | $C_{20}H_{25}ON_2^{\oplus}$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 208—210°C (desc.) $[\alpha]_D$ + 29,5° ± 2° (piridină) | *Vinca minor* | J. Trojánek și colab. (1961, 1962); J. Mokrý și colab. (1961); J. Holubek și colab. (1963) |
| p.t. 202—204°C (desc.) $[\alpha]_D$ + 24° ± 2° (piridină) | *Vinca minor* | J. Trojánek și colab. (1961, 1962); J. Holubek și colab. (1963) |
| | Curara de calebasse, *Strychnos toxifera* | H. Asmis și colab. (1954) |
| p.t. 179—180°C (picrat) | Curara de calebasse, *Strychnos amazonica, divaricans, toxifera* și alte specii de *Strychnos* | T. Wieland și H. Merz (1952); H. Asmis și colab. (1954); C. G. Casinovi (1957) |

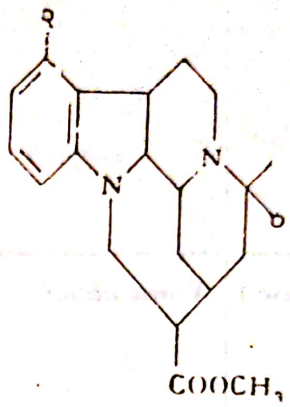
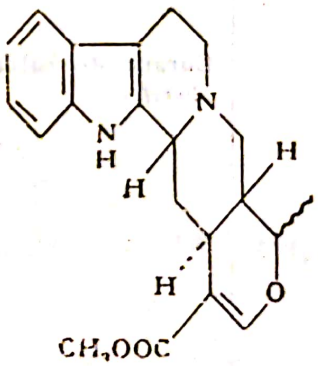
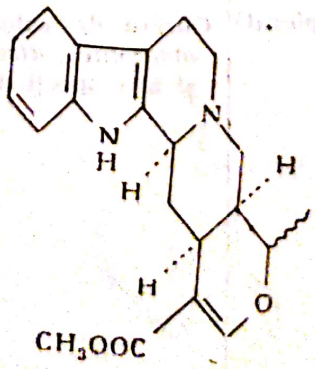
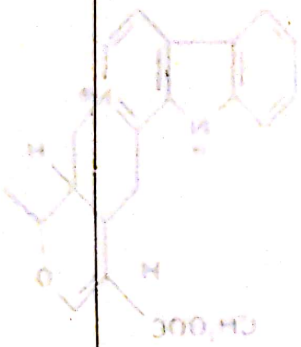
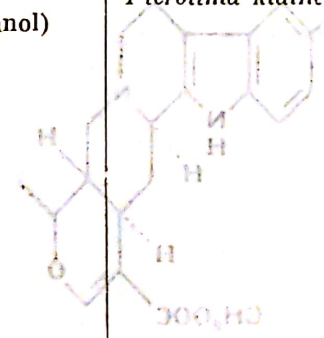
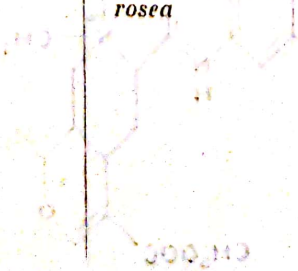
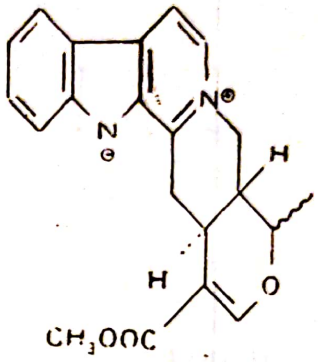
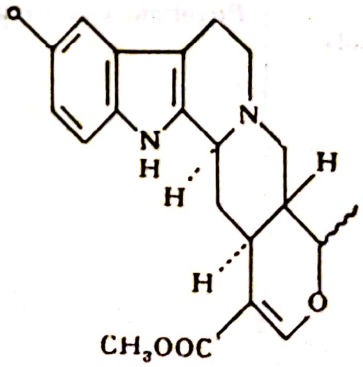
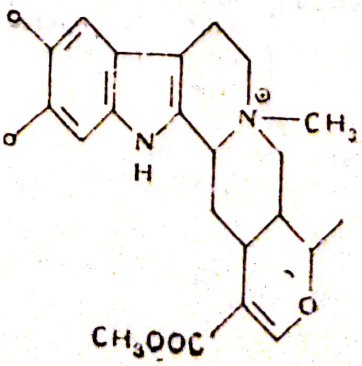
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Mitraginină | $C_{22}H_{28}O_4N_2$  |
| *Tipul ajmalicinei* | |
| Acuamigină | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |
| Ajmalicină (δ-Yohimbină, Raubasină, Vinceină, Vincaină) | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

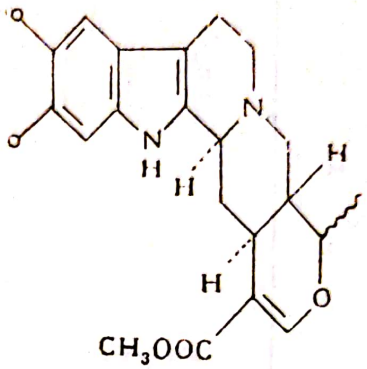
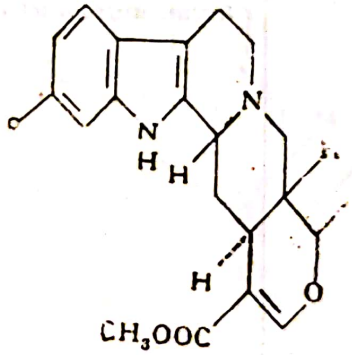
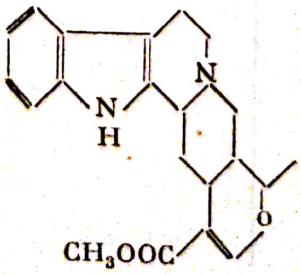
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 243°C (clorhidrat) $[\alpha]_D$ +39° (cloroform) | *Mytragyna speciosa*  | E. Field (1921); I. B. Hendrickson (1961) |
| p.t. 125 °C $[\alpha]_D$ −42° (etanol) | *Picrolima klaineana*  | T. A. Henry (1932); E. Wenkert și D. K. Roychaudhuri (1957, 1958) |
| p.t. 250 − 252 °C $[\alpha]_D$ −58,1°(cloroform) | *Rauwolfia serpentina, canescens, micrantha* și alte specii de *Rauwolfia, Corynanthe johimbe, Tonduzia longifolia, Vinca lancea, rosea*  | S. Siddiqui și R. H. Siddiqui (1931, 1932, 1935, 1939); H. Heinemann (1934); M. M. Janot și J. Le Men (1954); B. Korzun și colab. (1957); N. A. Chaudhury și A. Chatterjee (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Alstonină (Chlorogenină) | $C_{21}H_{20}O_3N_2$ respectiv $C_{21}H_{21}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Aricină (Cinchovatină, Heterofilină) | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |
| Holeinină | $C_{24}H_{31}O_5N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 205—210°C<br>$[\alpha]_D$ +141°<br>(clorhidrat) | *Alstonia constricta, Rauwolfia canescens, obscura, vomitoria* | O. Hesse (1888); T. H. Scharp (1934, 1938); N. J. Leonard și R. C. Elderfield (1942); R. C. Elderfield și A. P. Gray (1950); F. E. Bader (1953) |
| p.t. 190°C<br>$[\alpha]_D$ —91° (cloroform) | *Cinchona pubescens, Rauwolfia canescens, heterophylla, ligustrina, schueli, sellovii, sumatrana, anisoniaefolia* | Pelletier și Coriol (1829); F. Hochstein și colab. (1955); N. Chaudhury și A. Chatterjee (1959); R. M. Bernal și colab. (1960) |
| p.t. 283—285°C<br>(clorură)<br>$[\alpha]_D$ —134,5° ± 1°<br>(clorură) (metanol) | *Ochrosia sandwicensis* | P. J. Scheuer și I. T. Hamamoto Metzger (1961) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izoreserpilină | $C_{23}H_{28}O_5N_2$  |
| Izoreserpinină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |
| Maiumbină | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 211—212°C<br>$[\alpha]_D$—88° (etanol) | *Rauwolfia boliviana, cambodiana, canescens, decurva, ligustrina, perakensis, schueli, vomitoria, Ochrosia elliptica* | G. Iacobucci şi V. Deulofeu (1958); D. A. A. Kidd (1958); S. Goodwin şi colab. (1959) |
| p.t. 225—226 °C<br>$[\alpha]_D$—5° (piridină) | *Rauwolfia canescens, ligustrina* | A. Stoll şi colab. (1955); J. M. Müller (1957) |
| p.t. 216°C<br>$[\alpha]_D$—68° (piridină) | *Pseudocinchona mayumbensis* | Raymond-Hamet (1951); E. Wenkert şi D. K. Roychaudhuri (1957, 1958) |

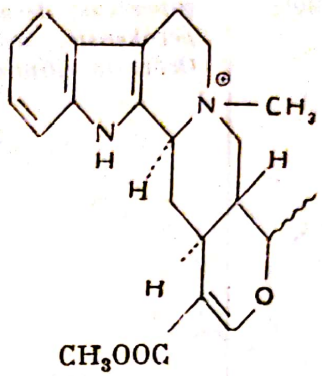
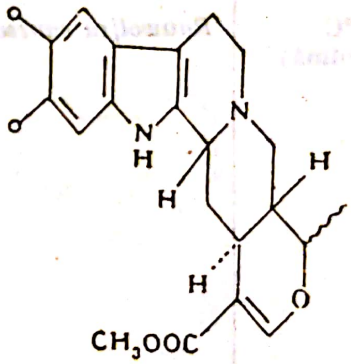
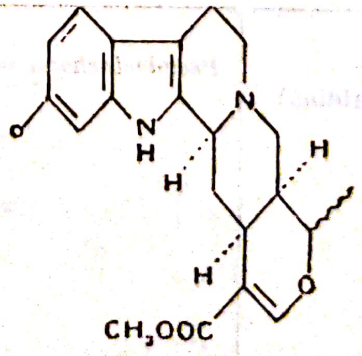
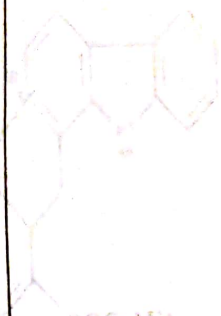
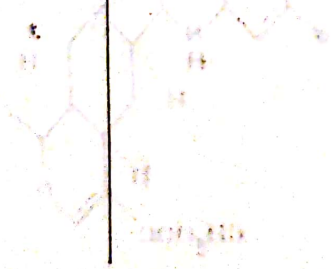
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Melinonină A | $C_{22}H_{27}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Reserpilină | $C_{23}H_{28}O_5N_2$  |
| Reserpinină (Raubasinină) | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 260—261°C (clorură) $[\alpha]_D$—120° (clorură) | *Strychnos melinonina*  | E. Schlittler şi J. Hohl (1952) |
| p.t. 205—207°C (clorhidrat) $[\alpha]_D$—12° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina, affinis, boliviana, ligustrina, micrantha* şi alte specii de *Rauwolfia* | M. W. Klohs şi colab. (1954); B. Korzun şi colab. (1957); C. Atal (1959) |
| p.t. 240—241°C $[\alpha]_D$—125° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina, canescens, indeeora, lamarkii, pentaphylla, tetraphylla, ternifolia, Vinca erecta major*  | E. Schlittler şi colab. (1954); B. Korzun şi colab. (1957); S. Iunusov şi P. Iuldaşev (1956) |

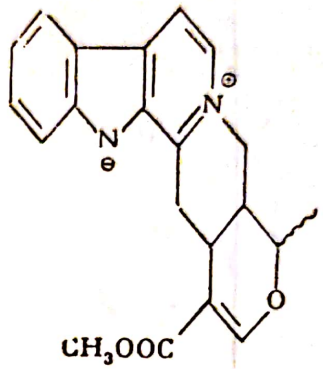
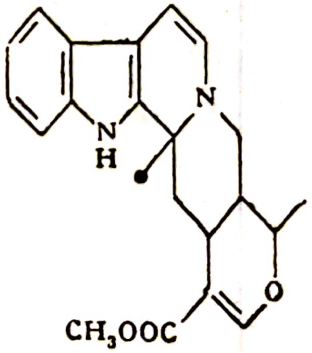
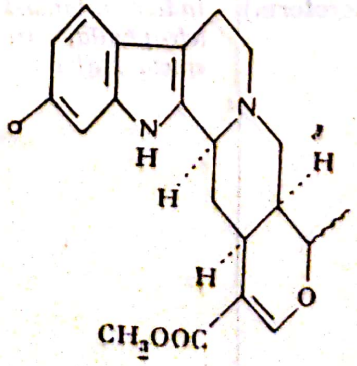
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Serpentină | $C_{21}H_{20}O_3N_2$ respectiv $C_{21}H_{21}O_3N_2^{\oplus}$  |
| Serpentinină | $C_{21}H_{22}O_4N_2$  |
| Tetrafilină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 175—177°C<br>$[\alpha]_D$ +267° (metanol) | *Rauwolfia serpentina, canescens, heterophylla* și alte specii de *Rauwolfia, Lochnera rosea* | S. Siddiqui și R. H. Siddiqui (1931); E. Haack și colab. (1954); J. M. Müller (1957); N. A. Chaudhury și A. Chaterjee (1959) |
| p.t. 250°C (clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ +72° (etanol) | *Rauwolfia serpentina, ligustrina, mauiensis, sandwicensis, tetraphylla, degeneri* | S. Siddiqui și R. H. Siddiqui (1931, 1939); L. van Itallie și A. J. Steenhauer (1932); C. Djerassi și colab. (1957); A. Chatterjee și S. Bose (1959) |
| p.t. 220—223°C<br>$[\alpha]_D$ —73° (cloroform) | *Rauwolfia tetraphylla, degeneri, sandwicensis* | C. Djerassi și J. Fishman (1955); M. Gorman și colab. (1957) |

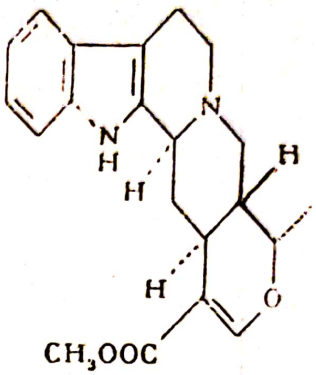
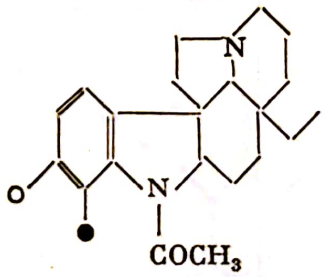
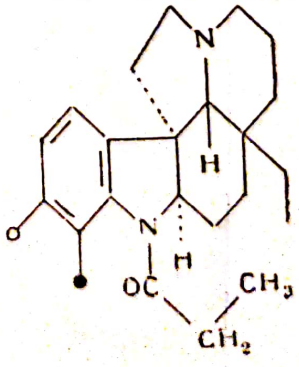
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tetrahidro-alstonină | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |
| *Tipul aspidosperminei*<br>Aspidocarpină | $C_{22}H_{30}O_3N_2$  |
| Aspidolimină | $C_{23}H_{32}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 230—231°C<br>$[\alpha]_D$—107° (cloroform) | *Rauwolfia sellowii, ligustrina, Alstonia constricta, Vinca lancea, rosea* | F. A. Hochstein (1955); G. H. Svoboda (1957); M. Shimizu și F. Uchimaru (1958) |
| p.t. 169°C<br>$[\alpha]_D$+140° (cloroform) | *Aspidosperma megalocarpon* | D. B. McLean și colab. (1960) |
| p.t. 150—151 °C<br>$[\alpha]_D$ + 133° ± 3°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | M. Pinar și H. Schmidt (1962) |

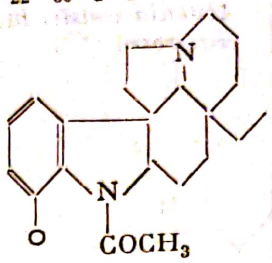
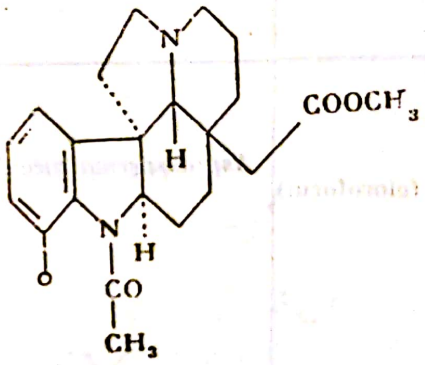
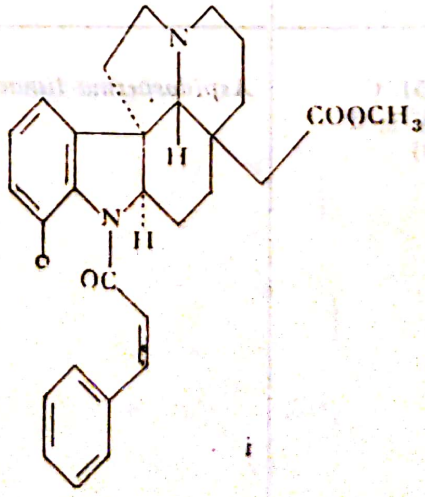
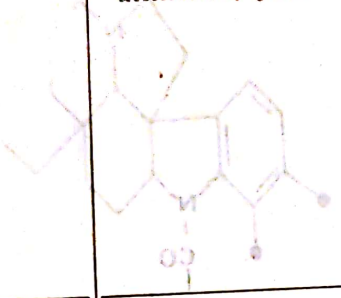
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Aspidospermină | $C_{22}H_{30}O_2N_2$  |
| Cilindrocarpidină | $C_{23}H_{38}O_4N_2$  |
| Cilindrocarpină | $C_{30}H_{34}O_4N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 208 °C<br>$[\alpha]_D$ −99° (etanol) | *Aspidosperma quebracho-blanco, australe, quirandy, Vallesia dichotoma, glabra*  | G. Fraude (1878); O. Orazi (1946); H. Conroy și colab. (1957); J. Schmutz și H. Lehner (1959) |
| p.t. 118−118,5 °C<br>$[\alpha]_D$ −122°<br>(cloroform) | *Aspidosperma cylindrocarpum* | C. Djerassi și colab. (1961) |
| p.t. 168−169°C<br>$[\alpha]_D$ −181°<br>(cloroform) | *Aspidosperma cylindrocarpum* | B. Gilbert și colab. (1960); C. Djerassi și colab. (1961) |

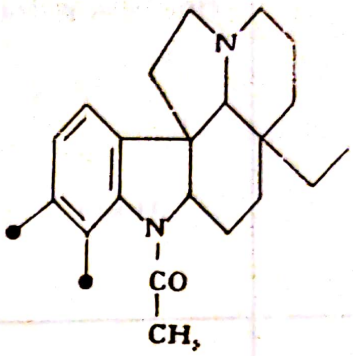
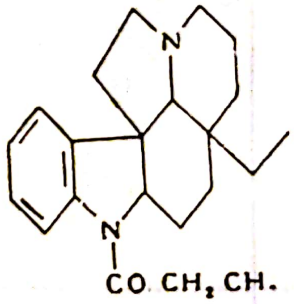
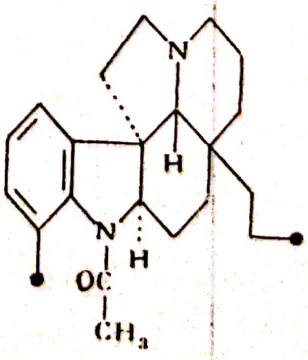
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| O-Demetilaspido-carpină | $C_{21}H_{28}O_3N_2$  |
| Demetoxipalosină | $C_{22}H_{30}ON_2$  |
| Limapodină | $C_{21}H_{28}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 156—158°C<br>$[\alpha]_D$ +125°<br>(cloroform) | *Aspidosperma album* | C. Ferrari și colab. (1963) |
| p.t. 117—120°C<br>$[\alpha]_D$ —20°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | B. Gilbert și colab. (1962) |
| p.t. 177—178 °C<br>$[\alpha]_D$ +110°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | M. Pinar și H. Schmidt (1963) |



Scanned with OKEN Scanner

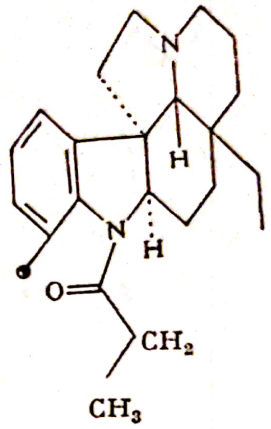
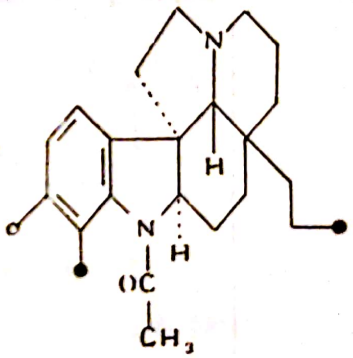
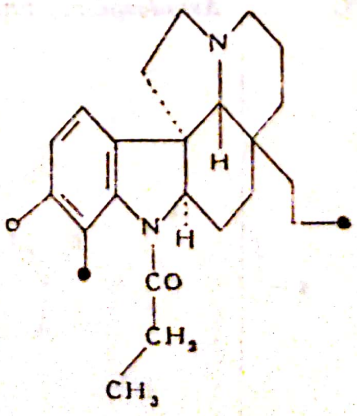
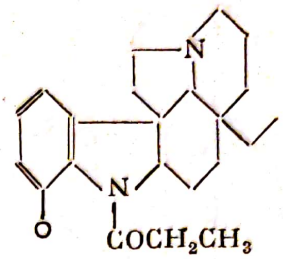
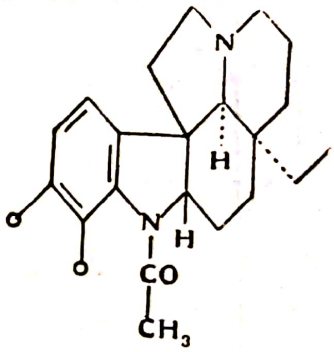
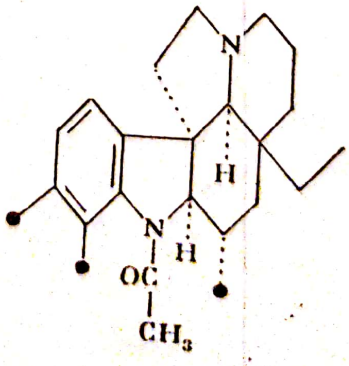
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Limaspermină | $C_{22}H_{30}O_3N_2$  |
| 3′-Metoxi-limapodină | $C_{22}H_{30}O_4N_2$  |
| 3′-Metoxi-limaspermină | $C_{23}H_{32}O_4N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 175—175,5°C<br>$[\alpha]_D$+108°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | M. Pinar și colab. (1962) |
| p.t. 220°C<br>$[\alpha]_D$+131°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | M. Pinar și H. Schmidt (1963) |
| p.t. 174—175°C<br>$[\alpha]_D$—118°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | M. Pinar și H. Schmidt (1963) |

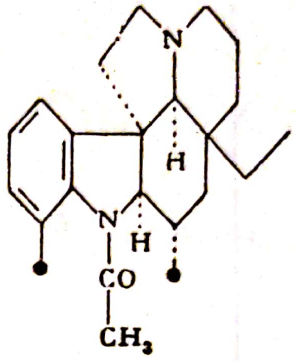
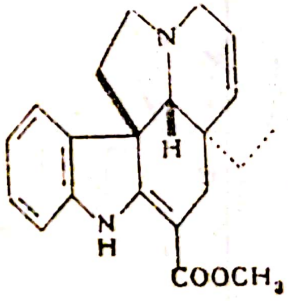
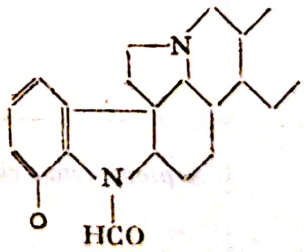
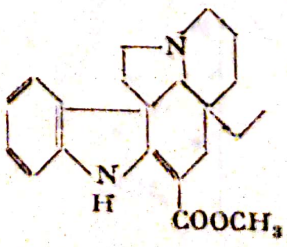
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Palosină | $C_{23}H_{32}O_2N_2$  |
| Pirifolidină | $C_{23}H_{32}O_3N_2$  |
| Spegazinidină | $C_{21}H_{28}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 149—152°C<br>$[\alpha]_D$ −86°<br>(cloroform) | *Aspidosperma polyneurona* | J. Schmutz şi H. Lehner (1959) |
| p.t. 147,5—150°C<br>$[\alpha]_D$ +90°<br>(cloroform) | *Aspidosperma pyrifolium* | B. Gilbert şi colab. (1960);<br>C. Djerassi şi colab. (1961) |
| p.t. 237—238°C<br>$[\alpha]_D$ +186° | *Aspidosperma chakense* | C. Djerassi şi colab. (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Spegazinină | $C_{21}H_{28}O_3N_2$  |
| Tabersonină | $C_{21}H_{24}O_2N_2$  |
| Valesină | $C_{21}H_{28}O_2N_2$  |
| Vincadiformină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 104—106°C<br>$[\alpha]_D$ +176°<br>(cloroform) | *Aspidosperma chakense* | O. O. Orazi și colab. (1956);<br>C. Djerassi și colab. (1962) |
| p.t. 196°C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ —310° (clorhidrat)<br>(metanol) | *Amsonia tabernaemontana* | M. M. Janot și colab. (1954);<br>M. Plat și colab. (1962) |
| p.t. 154—156°C<br>$[\alpha]_D$ —92° (cloroform) | *Vallesia glabra, dichotoma* | E. Schittler și M. Rottenberg (1948); J. Holker și colab. (1959) |
| p.t. 124—125 °C | *Vinca difformis* | J. Gosset și colab. (1962) |

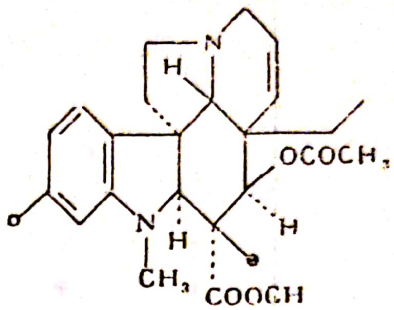
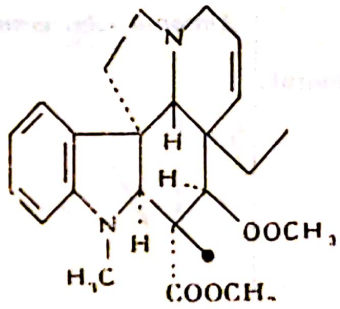
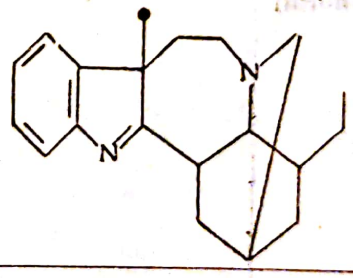
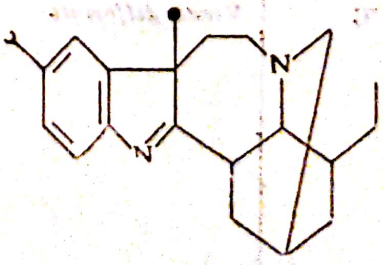
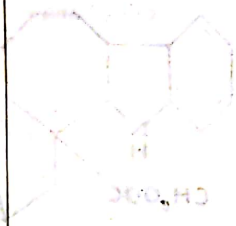
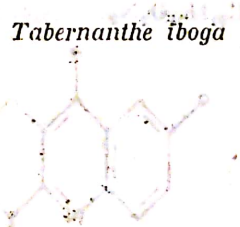
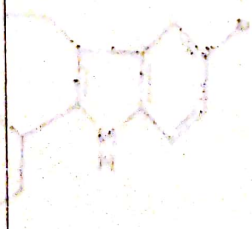
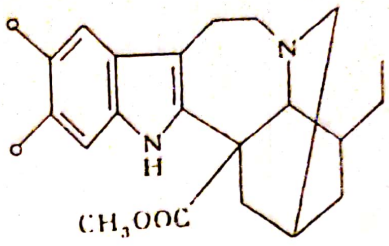
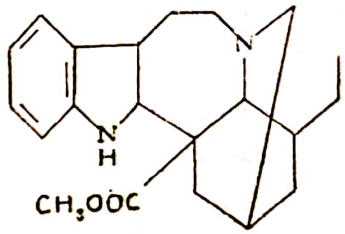
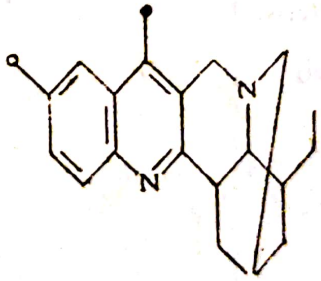
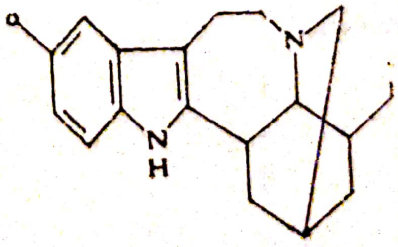
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Vindolină | $C_{25}H_{32}O_6N_2$  |
| Vindorosină | $C_{24}H_{30}O_5N_2$  |
| *Tipul ibogaminei* | |
| Bază hidroxi-indoleninică ($C_{19}H_{24}ON_2$) | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| Bază hidroxi-indoleninică ($C_{20}H_{26}O_2N_2$) | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

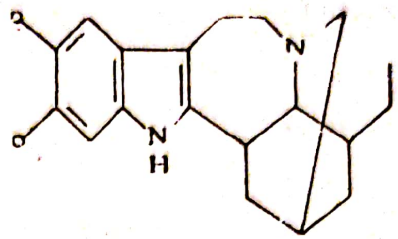
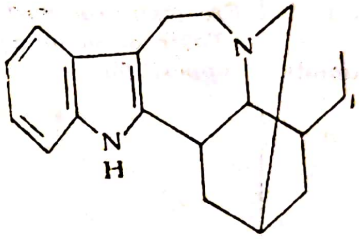
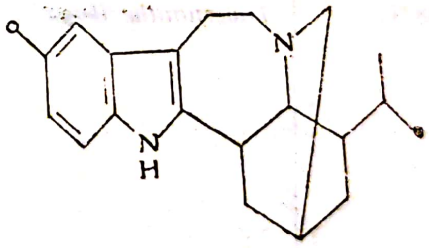
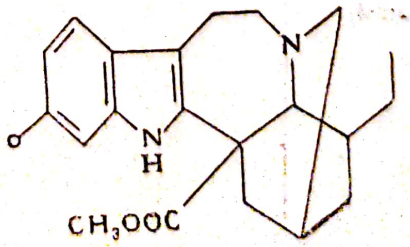
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 154—155 °C<br>$[\alpha]_D$ +42° (cloroform) | *Vinca rosea* | V. N. Kamat şi colab. (1958); M. Gorman şi colab. (1962) |
| p.t. 167 °C<br>$[\alpha]_D$ —46° (metanol) | *Catharanthus roseus*  | B. K. Moza şi J. Trojánek (1962, 1963) |
| p.t. 168—172 °C (crist. cu acetona)<br>$[\alpha]_D$ +82° (etanol) | *Tabernanthe iboga*  | D. F. Dickel şi colab. (1958) |
| p.t. 123—124 °C (hidrat)<br>$[\alpha]_D$ +74° (etanol) | *Tabernanthe iboga*  | D. F. Dickel şi colab. (1958) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Conofaringină | $C_{23}H_{30}O_4N_2$  |
| Coronaridină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$  |
| Ibochină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |
| Ibogaină | $C_{20}H_{26}ON_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

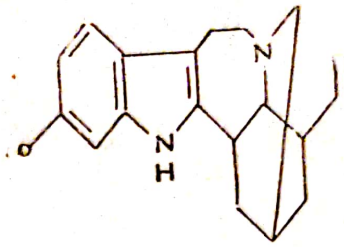
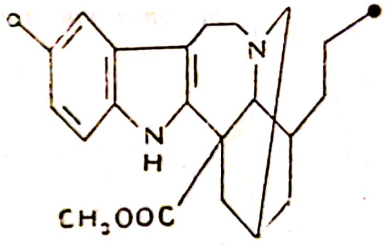
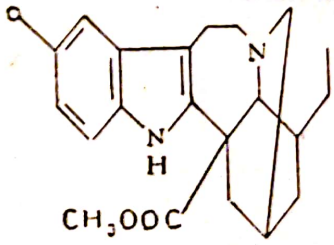
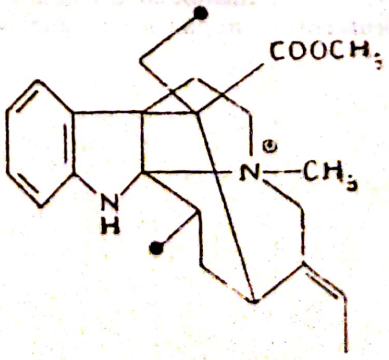
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 141—143°C<br>$[\alpha]_D$ −51° (cloroform) | *Conopharingia durissima* | U. Renner și colab. (1959) |
| p.t. 235 °C (desc.) (clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −8,5° (metanol) (clorhidrat) | *Ervatamia coronaria, divaricata, Tabernaemontana psychotrifolia, oppositifolia* | M. Gorman și colab. (1959, 1960) |
| p.t. 284—288 °C | *Tabernanthe iboga* | R. Goutarel și M. M. Janot (1953) |
| p.t. 152°C<br>$[\alpha]_D$ −53° (etanol) | *Tabernanthe iboga* | J. Dybowski, E. Landrin (1901); W. I. Taylor și colab. (1958); M. Gorman și colab. (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ibogalină | $C_{21}H_{28}O_2N_2$  |
| Ibogamină | $C_{19}H_{24}N_2$  |
| Iboxigaină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |
| Izovoacangină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 141—143 °C<br>$[\alpha]_D$ — 42,9°<br>(cloroform) | *Tabernanthe iboga* | N. Neuss (1959) |
| p.t. 162—163 C<br>$[\alpha]_D$ —36,4°<br>(cloroform) | *Tabernanthe iboga, Tabernaemontana oppositifolia, Stemmadenia galeottiana* | C. A. Burckhardt și colab. (1952); W. I. Taylor și colab. (1958); M. Gorman și colab. (1960) |
| p.t. 234 °C<br>$[\alpha]_D$ —5° (cloroform) | *Tabernanthe iboga* | R. Goutarel și colab. (1959) |
| p.t. 156—157 °C<br>$[\alpha]_D$ —52° (cloroform) | *Stemmadenia donnell-smithii, Conopharyngia durissima* | F. Wats și colab. (1958); U. Renner și colab. (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tabernantină | $C_{20}H_{26}ON_2$  |
| Voacangarină (Voacristină) | $C_{22}H_{28}O_4N_2$  |
| Voacangină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |
| *Tipul echitaminei* | |
| Echitamină | $C_{22}H_{28}N_4O_2^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 213,5—215 °C<br>$[\alpha]_D$ —35° (cloroform) | *Tabernanthe iboga, Stemmadenia donnell-smithii* | Raymond-Hamet (1939, 1940, 1942); W. I. Taylor și colab. (1958); F. Watts și colab. (1958) |
| p.t. 112—114 °C<br>și 166—167 °C<br>$[\alpha]_D$ —29° ±2°<br>(cloroform) | *Voacanga africana, optusa* | D. Stauffacher și E. Seebeck (1959) |
| p.t. 137—138 °C<br>$[\alpha]_D$ —42° (cloroform) | *Voacanga africana, dregei, thouarsii, Tabernaemontana psychotrifolia, oppositifolia, australis, Tabernanthe iboga, Gabunia eglandulosa, Stemmadenia donnell-smithii* | M. M. Janot și R. Goutarel (1955); B. O. Schüler și colab. (1958); M. Gorman și colab. (1960) |
| p.t. 206 °C<br>(monohidrat)<br>$[\alpha]_D$ —28,8° | *Alstonia scholaris, spectabilis, congensis* | O. Hesse (1880); A. J. Goodson și colab. (1925); G. F. Schmith (1961); J. A. Hamilton și colab. (1961) |

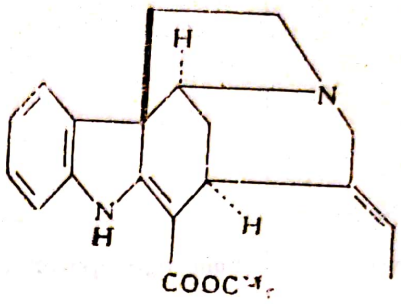
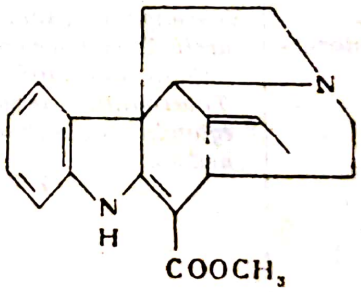
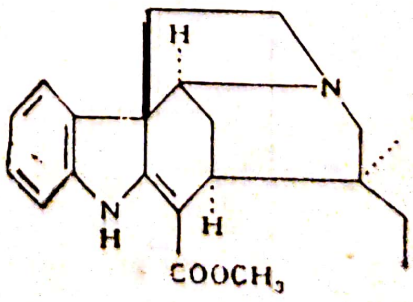
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul acuamicinei* | |
| Acuamicină | $C_{20}H_{22}O_2N_2$  |
| ψ-Acuamicină | vezi acuamicina (forma racemică) |
| Condilocarpină | $C_{20}H_{22}O_2N_2$  |
| 19,20-Dihidro-acuamicină | $C_{20}H_{24}O_2N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 182°C<br>$[\alpha]_D$ −737° (etanol sau cloroform) | *Picralima klaineana* | T. Henry și T. M. Sharp (1927); T. Henry (1932); R. Robinson și A. F. Thomas (1955); P. N. Edwards și G. F. Smith (1961) |
| p.t. 142—143°C (derivatul 2,16-dihidro) | *Picralima klaineana* | T. Henry și T. M. Sharp (1927); G. F. Smith (1961) |
| p.t. 159—162°C<br>$[\alpha]_D$ +900° ± 10° (cloroform) | *Diplorrhynchus condylocarpon* | D. Stauffacher (1961); K. Bieman (1962) |
| p.t. 173—175°C | *Pleiocarpa pycnantha* | Ch. Weissmann și colab. (1961); W. G. Kump și colab. (1964) |

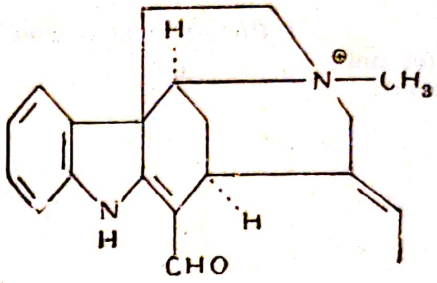
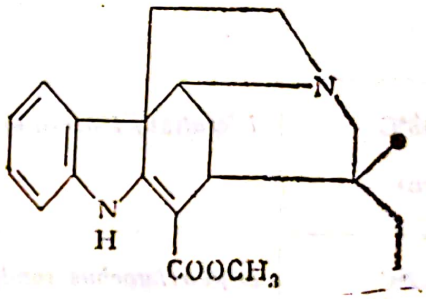
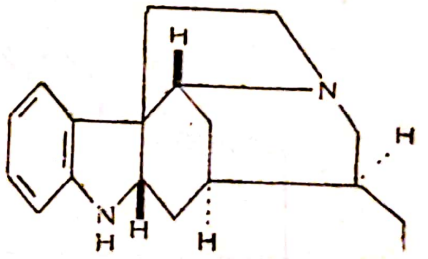
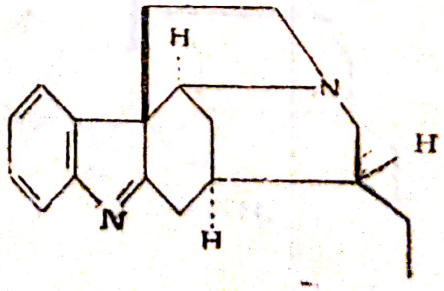
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| C-Fluorocurarină (C-Curarină III) | $C_{20}H_{23}ON_2^{\oplus}$  |
| Lochneridină | $C_{20}H_{21}O_3N_2$  |
| Tubifolidină | $C_{18}H_{24}N_2$  |
| Tubifolină | $C_{18}H_{22}N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 270—274°C (clorură) $[\alpha]_D$ —936,9° (clorură) | Curara de calebasse, *Strychnos divaricans, mitscherlichii, trinervis* și alte specii de *Strychnos* | H. Wieland și colab. (1941); J. Kebrle și colab. (1953); A. Penna și colab. (1957) |
| p.t. 211—214°C | *Vinca rosea* | G. H. Svoboda și colab. (1961); Y. Nakagawa și colab. (1962) |
| p.t. 176—177°C $[\alpha]_D$ —67° ±3° (cloroform) | *Pleiocarpa pycnantha* | W. G. Kump și colab. (1964) |
| p.t. 124—126°C | *Pleiocarpa pycnantha* | K. Bernhauer și colab. (1960); W. G. Kump și colab. (1964) |

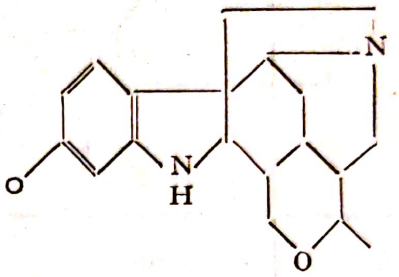
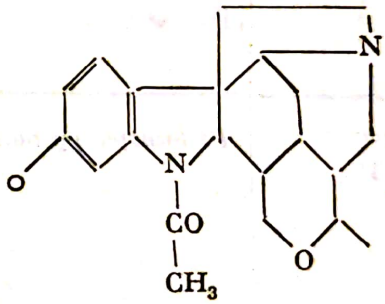
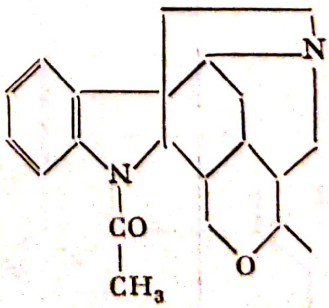
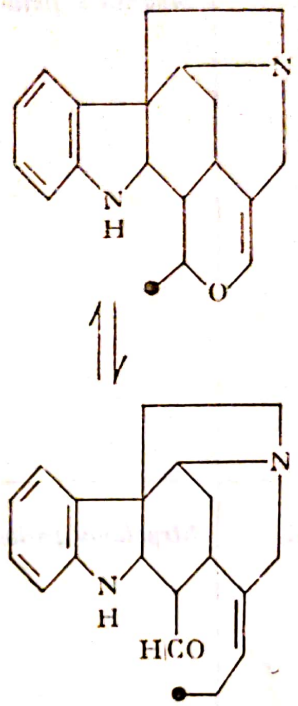
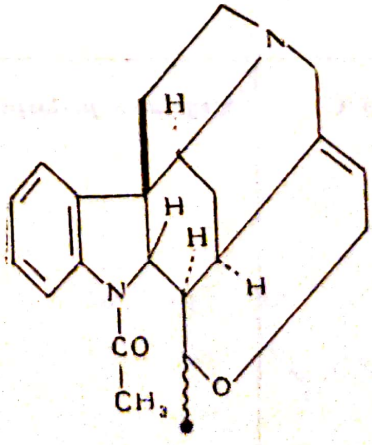
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *d) Alte tipuri de derivați policiclici* | |
| *Tipul strichnosperminei* | |
| Desacetill-strichnospermină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |
| Strichnospermină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |
| Spermostrichnină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 221—222 °C<br>$[\alpha]_D$ −117°<br>(cloroform) | *Strychnos psilosperma* | F. A. L. Anet şi colab. (1950, 1953) |
| p.t. 208—209 °C<br>$[\alpha]_D$ +60°<br>(cloroform) | *Strychnos psilosperma* | H. King (1949); F. A. L. Anet şi R. Robinson (1955) |
| p.t. 208—209 °C<br>$[\alpha]_D$ +88°<br>(cloroform) | *Strychnos psilosperma* | F. A. L. Anet şi colab. (1950, 1953) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substantei | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul caracurinei VII* | |
| Caracurină VII (Aldehida lui Wieland-Gumlich) | $C_{19}H_{22}O_2N_2$  |
| Diabolină | $C_{21}H_{21}O_3N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 213 °C<br>$[\alpha]_D$ −134°<br>(metanol) | *Strychnos loxifera, subcordata* | H. Asmis și colab. (1954); K. Bernhauer și colab. (1958) |
| p.t. 187 °C<br>$[\alpha]_D$ +184°<br>(clorhidrat) | *Strychnos diaboli* | H. King (1949); A. R. Battersby și H. F. Hodson (1959) |

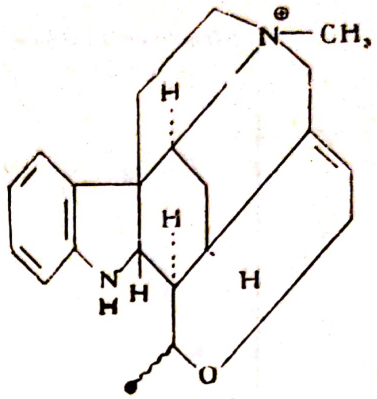
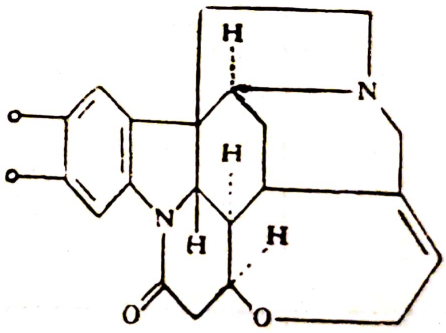
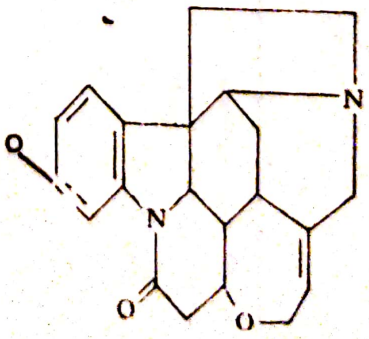
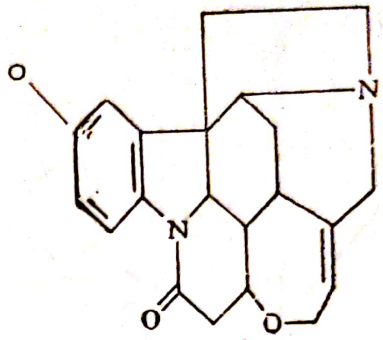
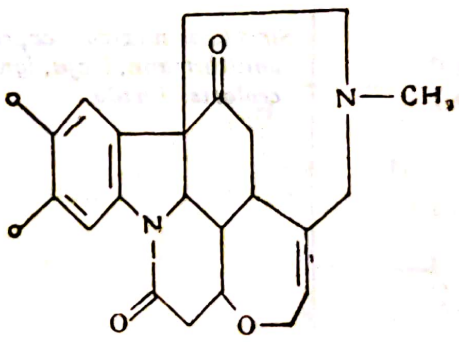
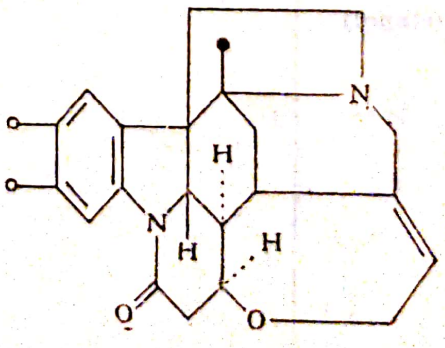
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hemitoxiferină I (Alcaloid A 8) | $C_{20}H_{25}O_2N_2^{\oplus}$  |
| *Tipul strichninei* | |
| Brucină | $C_{23}H_{26}O_4N_2$  |
| α-Colubrină | $C_{22}H_{24}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

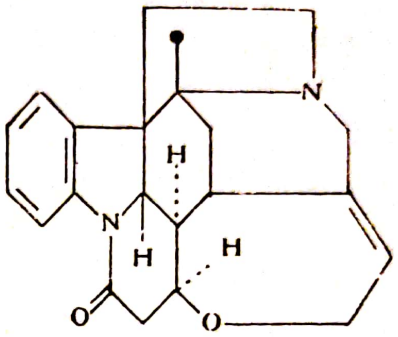
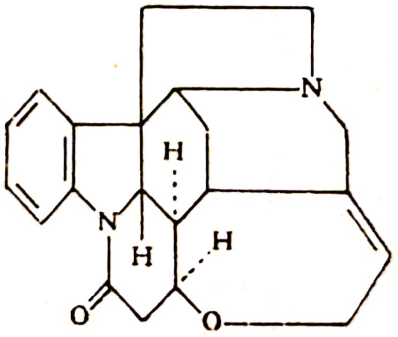
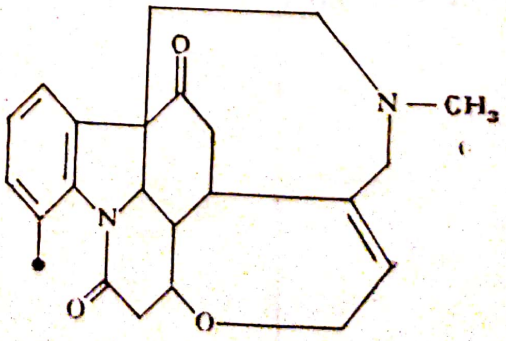
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 234—236 °C (picrat) $[\alpha]_D$ −43° (clorură) | *Strychnos loxifera* | A. R. Battersby și H. F. Hodson (1958, 1960) |
| p.t. 178 °C $[\alpha]_D$ −80,10° (etanol abs.) | *Strychnos nux-vomica, colubrina, gaultheriana, icaja, ignatii, lanceolaris, lucida* | J. P. Pelletier și J. Caventou (1819); Hartwich și Geiger (1901); F. H. Shaw și I. S. de la Lande (1948); A. Bertho și K. H. Loebmann (1954); A. F. Peerdeman (1956) |
| p.t. 184°C $[\alpha]_D$ −76° (etanol) | *Strychnos nux-vomica* | K. Warnat (1931); S. P. Findlay (1951) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| β-Colubrină | $C_{22}H_{21}O_3N_2$  |
| Novacină (N-Metil-pseudobrucină) | $C_{21}H_{28}O_5N_2$  |
| Pseudobrucină | $C_{23}H_{26}O_5N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 222 °C<br>$[\alpha]_D$ −108° (etanol) | *Strychnos nux-vomica* | K. Warnat (1931); S. P. Findlay (1951) |
| p.t. 231—232 °C<br>$[\alpha]_D$ −18° (cloroform) | *Strychnos nux-vomica* | W. F. Martin și colab. (1952) |
| p.t. 258 °C<br>$[\alpha]_D$ −65° (cloroform) | *Strychnos gaultheriana* | H. G. Boit și L. Paul (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Pseudostrichnină | $C_{21}H_{22}O_3N_2$  |
| Strichnină | $C_{21}H_{22}O_2N_2$  |
| Vomicină | $C_{22}H_{24}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 266—268°C<br>$[\alpha]_D$—58° (etanol) | *Strychnos nux-vomica, gaultheriana* | K. Warnat (1931); H. Leuchs (1945); V. Prelog și M. Kocor (1947, 1948); H. G. Boit și L. Paul (1960) |
| p.t. 286—288°C<br>$[\alpha]_D$—104,5°<br>(etanol abs.) | *Strychnos nux-vomica, ignatii, tiente, colubrina, gaultheriana, icaja, lucida* | P. J. Pelletier și J. Caventou (1818); V. Prelog și E. Szpilvogel (1945); R. Robinson (1946); R. B. Woodward (1954) |
| p t. 282°C<br>$[\alpha]_D$+80,4° (etanol) | *Strychnos nux-vomica* | E. Gmelin (1929); H. Wieland și Oertel (1929); R. Robinson și A. Stephen (1948); A. Bailey și R. Robinson (1948); R. Huisgen și colab. (1951) |

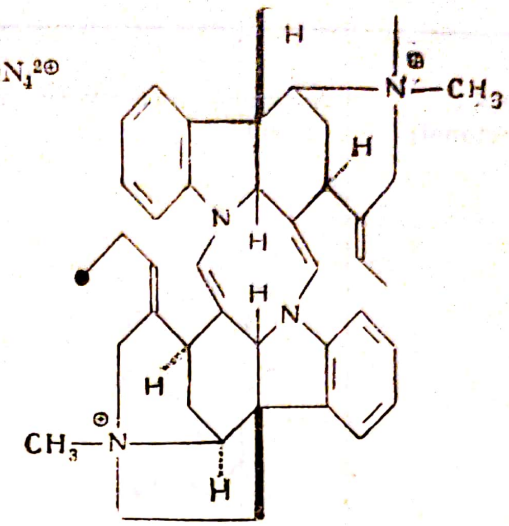
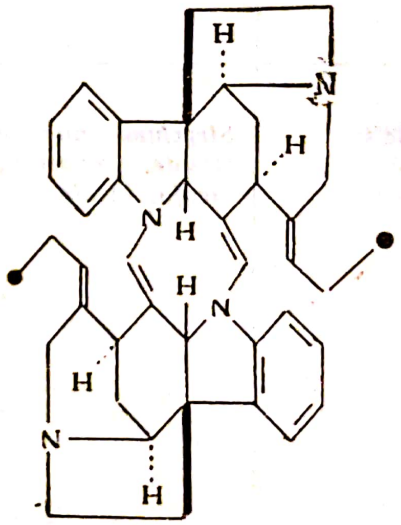
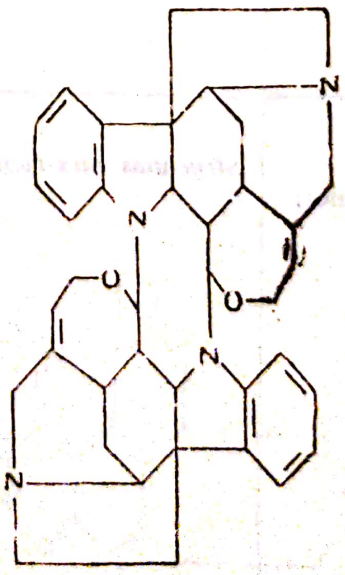
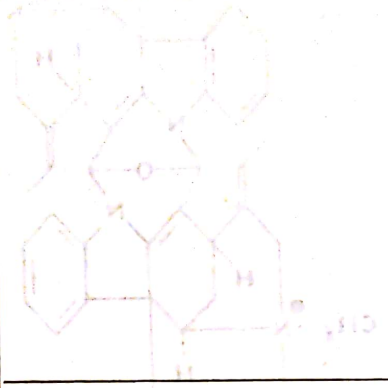
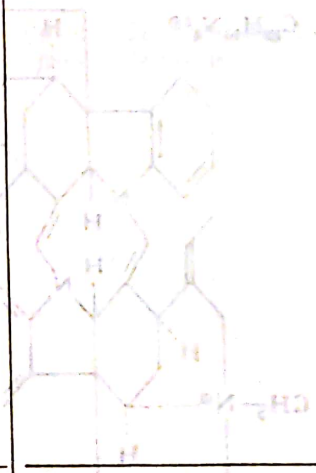
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul C-toxiferinei I*<br>C-Alcaloid H | $C_{40}H_{46}ON_4^{2\oplus}$  |
| Bis-nor-C-toxiferină (Caracurină Va) | $C_{38}H_{38}O_2N_4$  |
| Caracurină V | $C_{38}H_{40}O_2N_4$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 189—192°C (dipicrat) $[\alpha]_D$ —545° (diclorură) | *Curara de calebasse, Strychnos trinervis*  | H. Schmidt şi colab. (1952); I. Kebrle şi colab. (1953); W. Arnold şi colab. (1961) |
| p.t. > 310 °C (la 200°C se înnegreşte) |  | H. Asmis şi colab. (1954); W. Arnold şi colab. (1961) |
| p.t. > 300°C (diclorhidrat) | *Strychnos toxifera* | H. Asmis şi colab. (1954); K. Bernhauer şi colab. (1958). |

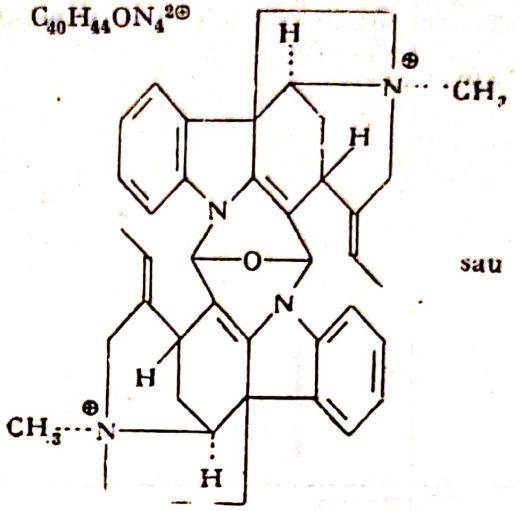
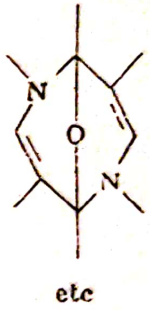
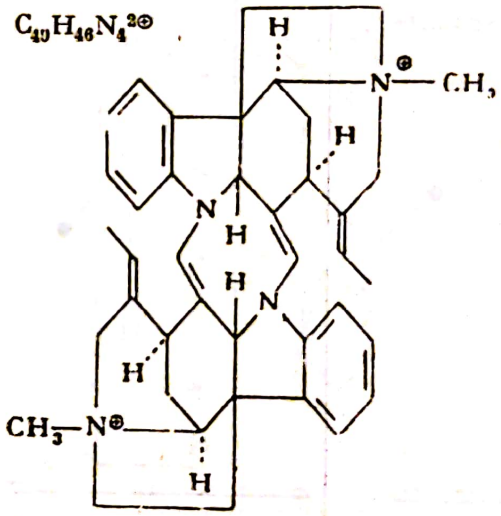
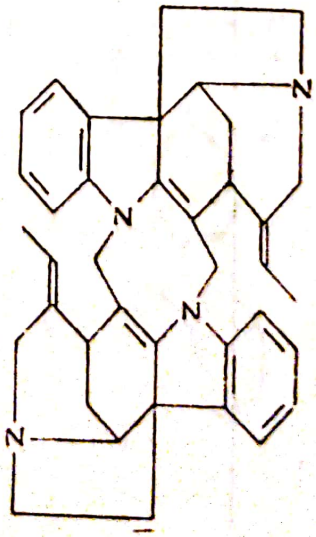
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Curarină I | $C_{40}H_{44}ON_4^{2\oplus}$  sau  etc |
| C-Dihidro-toxiferină (C-Alcaloid K) | $C_{40}H_{46}N_4^{2\oplus}$  |
| Nordihidro-toxiferină | $C_{38}H_{40}N_4$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 306—307 °C (dipicrat) $[\alpha]_D$ +72° (diclorură) | Curara de calebasse, *Strychnos mitscherlii, divaricans, solimoesana, trinervis* | H. Wieland și colab. (1937); Th. Wieland și colab. (1953); W. von Philipsborn și colab. (1960); J. Nagyvary și colab. (1961); Th. Wieland și colab. (1961) |
| p.t. 185 °C (dipicrat) $[\alpha]_D$—605° (diclorhidrat) | Curara de calebasse, *Strychnos froesii, trinervis* | H. Wieland și colab. (1941, 1947); Th. Wieland și H. Merz (1952); A. Pimenta și colab. (1954); W. Arnold și colab. (1961) |
| p.t. 210°C (dipicrat) $[\alpha]_D$—581° (metanol) | *Strychnos toxifera* | H. Asmis și colab. (1955) |

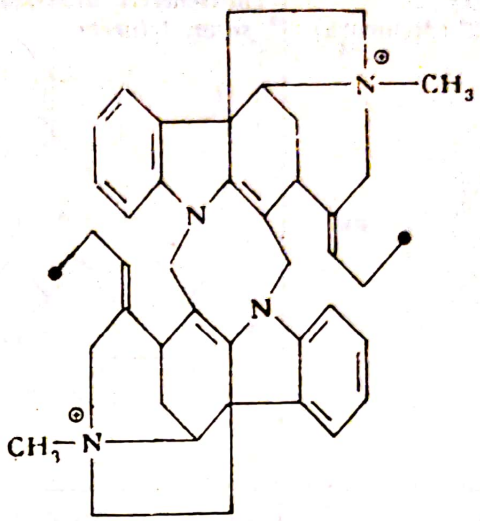
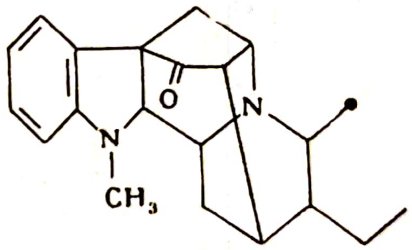
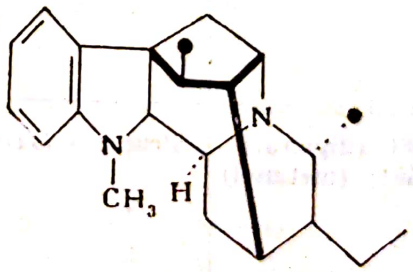
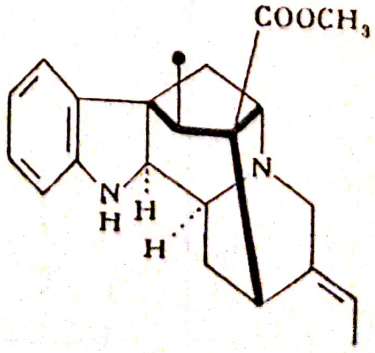
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| C-Toxiferină I | $C_{40}H_{46}O_2N_4^{2\oplus}$  |
| *Tipul ajmalinei*<br>Ajmalidină | $C_{20}H_{21}O_2N_2$  |
| Ajmalină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |
| Chebrachidină | $C_{21}H_{21}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 270°C (dipicrat)<br>$[\alpha]_D$ −610° (diclorură) | *Strychnos toxifera, froesii, tomentosa*, Curara de calebasse | H. Wieland şi colab. (1941); H. King (1949); A. R. Battersby şi H. F. Hodson (1960) |
| p.t. 241—242°C | *Rauwolfia sellowii* | S. Pakrashi şi colab. (1955) |
| p.t. 205—207°C<br>$[\alpha]_D$ +144° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina, canescens, densiflora, indecora* şi alte specii de *Rauwolfia* | L. van Itallie şi A. J. Steenhauer (1932); B. Mukherji şi colab. (1949); M. F. Bartlett şi colab. (1960) |
| p.t. 276—278°C<br>$[\alpha]_D$ +54° (cloroform) | *Aspidosperma quebracho-blanco* | M. Gorman şi colab. (1963) |

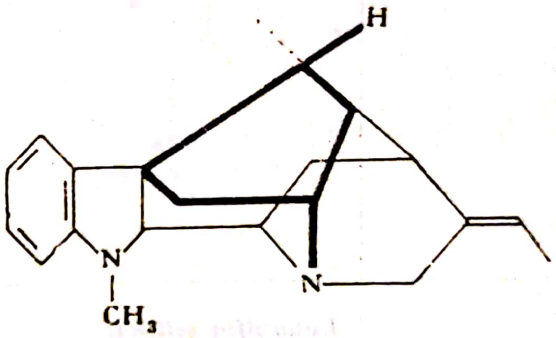
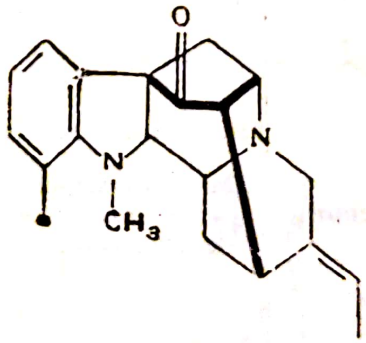
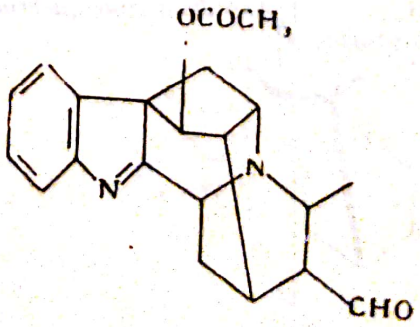
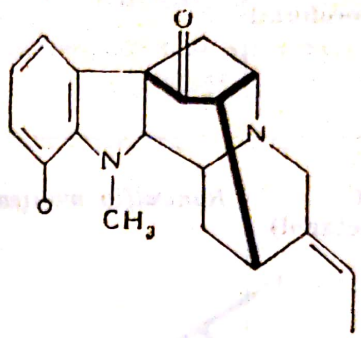
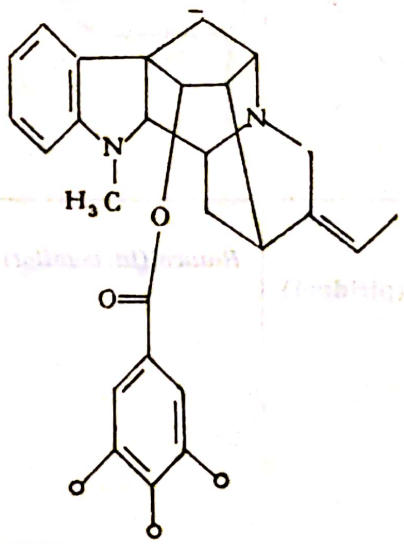
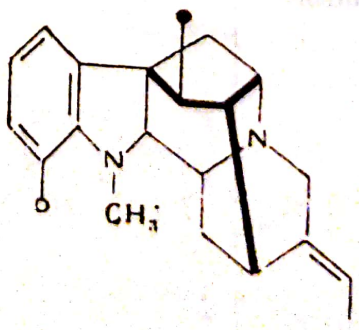
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izoajmalină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$<br>(stereoizomer al ajmalinei)<br>v. p. 2538 |
| Mauiensină | $C_{20}H_{24}ON_2$<br>  |
| Mitoridină | $C_{20}H_{22}O_2N_2$<br>  |
| Perachină | $C_{21}H_{22}O_3N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 264°C<br>$[\alpha]_D$ +72,8° (cloroform) | *Rauwolfia serpentina* | S. Siddiqui (1939); R. Robinson (1955) |
| p.t. 240–242°C<br>$[\alpha]_D$ +184° (metanol) | *Rauwolfia mauiensis* | M. Gorman şi colab. (1957); P. J. Scheuer şi colab. (1963) |
| p.t. 322°C<br>$[\alpha]_D$ +175° (piridină) | *Rauwolfia vomitoria* | J. Poisson (1958); J.Poisson şi colab. (1964) |
| p.t. 186°C<br>$[\alpha]_D$ −107° (etanol) | *Rauwolfia perakensis* | A. S. C. Wan şi A. K. Kiang (1957); A. K. Kiang şi A. S. C. Wan (1960); W. I. Taylor şi colab. (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Purpelină | $C_{21}H_{24}O_2N_2$  |
| Rauvomitină | $C_{30}H_{24}O_5N_2$  |
| Sandvicină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$<br>stereoizomer al ajmalinei |
| Seredamină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 155°C<br>$[\alpha]_D$ +333° (cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | J. Poisson și colab. (1964) |
| p.t 115—117°C<br>$[\alpha]_D$ −173 °(cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | E. Haack și colab. (1955); C. Djerassi și colab. (1957) |
| p.t. 210—213°C (diclorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ +180° (cloroform) | *Rauwolfia sandwicensis, mauiensis* | M. Gorman și colab. (1957) |
| p.t. 297°C<br>$[\alpha]_D$ +60° (cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | J. Poisson (1958); J. Poisson și colab. (1964) |

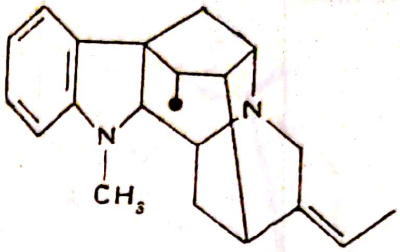
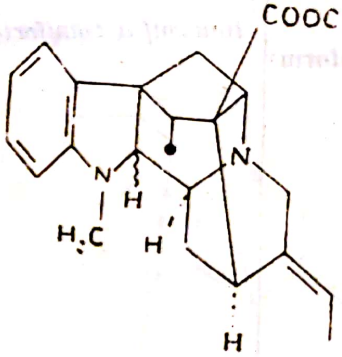
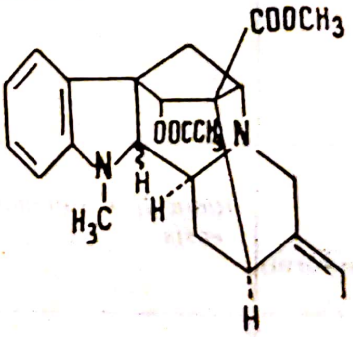
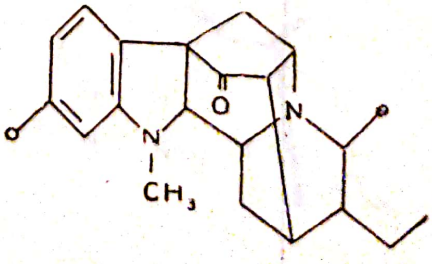
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Serpinină (Tetrafilicină) | $C_{20}H_{24}ON_2$  |
| Vincamajină | $C_{22}H_{26}O_3N_2$  |
| Vincamedină | $C_{24}H_{28}O_4N_2$  |
| Vomalidină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 315—317°C<br>$[\alpha]_D$+21° (piridină) | *Rauwolfia serpentina, tetraphylla, degeneri, mauiensis, sellowii* | S. Bose (1955); C. Djerassi și J. Fishman (1955); M. Gorman și colab. (1957) |
| p.t. 225°C<br>$[\alpha]_D$—55° (etanol | *Vinca major, Tonduzia longifolia* | M. M. Janot și J. Le Men (1955); I. Trojánek și J. Hodková (1962) |
| p.t. 185°C<br>$[\alpha]_D$—66° (cloroform) | *Vinca difformis, major* | M. M. Janot și colab. (1956); I. Trojánek și J. Hodková (1962) |
| p.t. 242—243°C<br>$[\alpha]_D$+318° (cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | A. Hofmann și A. I. Frey (1957) |

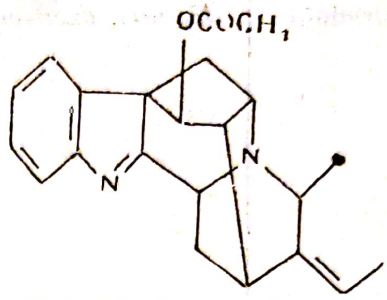
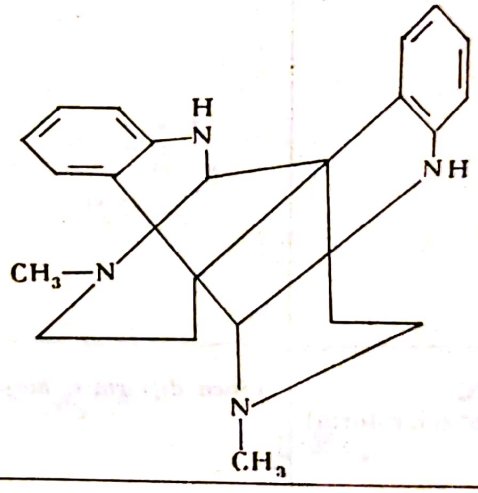
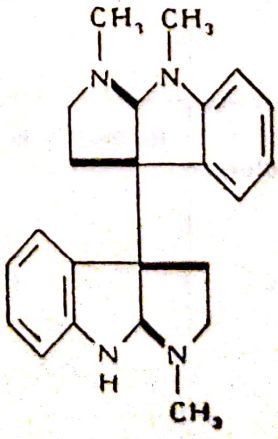
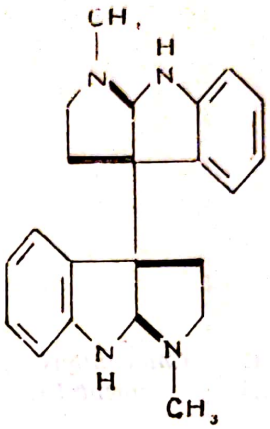
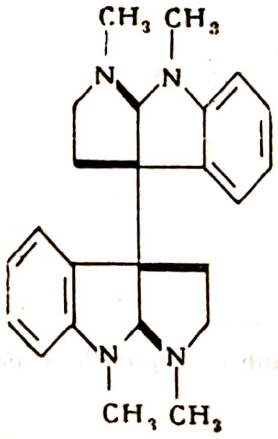
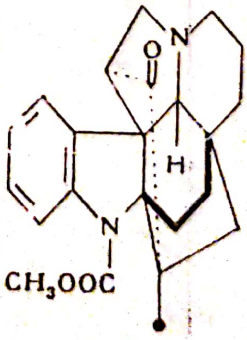
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Vomilenină | $C_{21}H_{22}O_3N$  |
| *Tipul calicantinei*<br>Calicantină | $C_{22}H_{26}N_4$  |
| Izocalicantină | $C_{22}H_{26}N_4$<br>v. p. 2404 |
| *Tipul folicantinei*<br>Calicantidină | $C_{23}H_{28}N_4$  |

*Tabela 68 (continuare)*

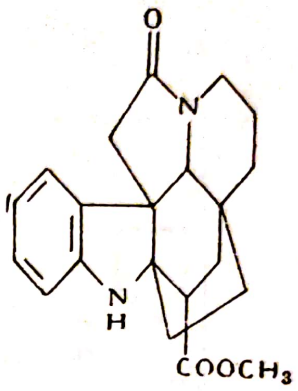
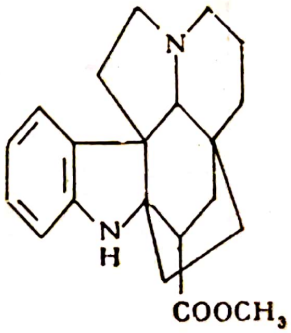
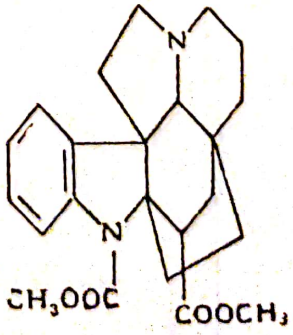
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 207 °C | *Rauwolfia vomitoria* | A. Hofmann și A. J. Frey (1957); W. I. Taylor și colab. (1962) |
| p.t. 245°C sau 216°C $[\alpha]_D$+684,3° (etanol) | *Calycanthus glaucus, floridus, occidentalis, Meratia praecox* | H. W. Wiley (1890); H. Gordin (1905—1911); E. Späth și W. Stroh (1925); R. Manske (1929); G. Barger și colab. (1938); R. B. Woodward și colab. (1960) |
| p.t. 235—236°C (anh.) $[\alpha]_D$+684,3° (etanol abs.) | *Calycanthus glaucus* | H. W. Wiley (1890); H. Gordin (1905); R. Manske și L. Marion (1939) |
| p.t. 142°C $[\alpha]_D$—285° (metanol) | *Calycanthus floridus* | G. Badger și colab. (1938); I. E. Saxton și colab. (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Chimenantină | $C_{22}H_{26}N_4$  |
| Folicantină | $C_{24}H_{30}N_4$  |
| *Tipul copsininei* | |
| Copsină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 188—189 °C | *Chimonanthus fragrans* | H. F. Hodson și colab. (1961); I. J. Grant și colab. (1962) |
| p.t. 118—120°C<br>$[\alpha]_D$—364°<br>(metanol) | *Calycanthus floridus, occidentalis* | K. Eiter și O. Svierak (1951, 1952); H. F. Hodson și G. F. Smith (1957); I. J. Grant și colab. (1962) |
| p.t. 217—218 °C<br>$[\alpha]_D$+16°<br>(etanol) | *Kopsia fruticosa, albiflora* | A. Bhattacharya și colab. (1949); A. Bhattacharya (1952); T. R. Govindachari și colab. (1962, 1963) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Copsinilam | $C_{21}H_{24}O_3N_2$  |
| Copsinină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$  |
| Pleiocarpină | $C_{23}H_{28}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 254—254,5 °C<br>$[\alpha]_D$ —15°<br>(cloroform) | *Pleiocarpa tubicina, mutica, Hunteria eburnea* | C. Kump și H. Schmidt (1962) |
| p.t. 104—105 °C<br>$[\alpha]_D$ —77°<br>(cloroform) | *Kopsia flavida, longiflora, Pleiocarpa pycnantha* | W. D. Crow și M. Michael (1955); W. G. Kump și H. Schmidt (1961); W. G. Kump și colab. (1962, 1964) |
| p.t. 141—142 °C<br>$[\alpha]_D$ —145° ±3°<br>(cloroform) | *Pleiocarpa mutica, Hunteria eburnea* | W. G. Kump și H. Schmidt (1961); W. G. Kump și colab. (1962) |

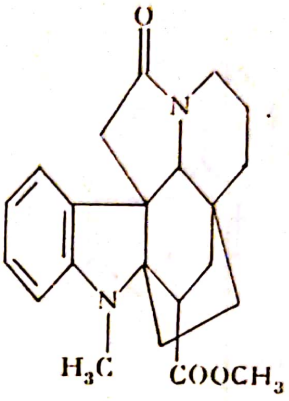
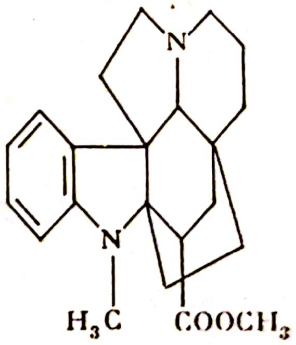
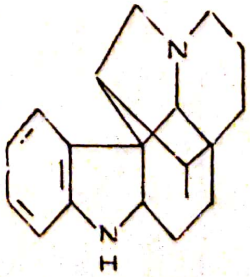
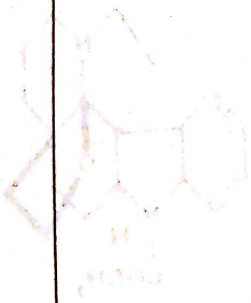
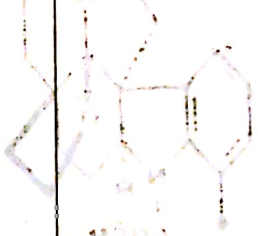
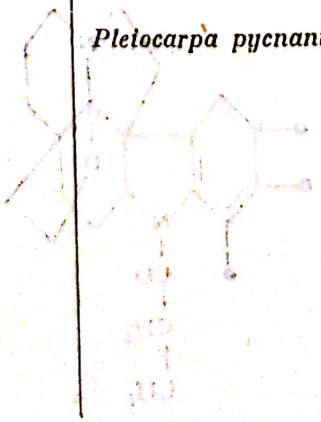
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Pleiocarpinilam | $C_{22}H_{26}O_3N_2$  |
| Pleiocarpinină | $C_{22}H_{28}O_2N_2$  |
| Tuboxenină | $C_{19}H_{24}N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 249—250°C<br>$[\alpha]_D$ −53°<br>(cloroform) | *Pleiocarpa tubicina, mutica, Hunteria eburnea*  | C. Kump şi H. Schmidt (1962) |
| p.t. 135—136°C<br>$[\alpha]_D$ −124°±2°<br>(cloroform) | *Pleiocarpa mutica, Hunteria eburnea*  | W. G. Kump şi H. Schmidt (1961); W. G. Kump şi colab. (1962) |
| p.t. 139—140°C<br>$[\alpha]_D$ +5° | *Pleiocarpa pycnantha*  | Ch. Kump şi colab. (1964); W. G. Kump şi colab. (1964) |

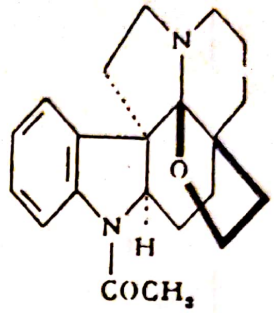
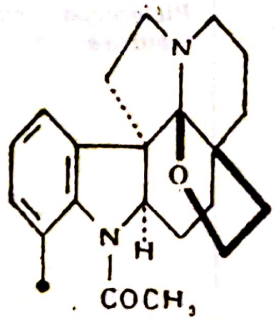
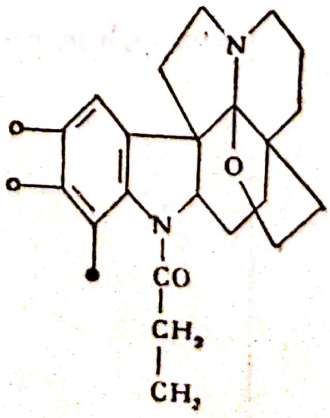
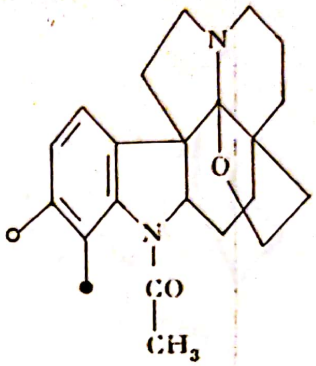
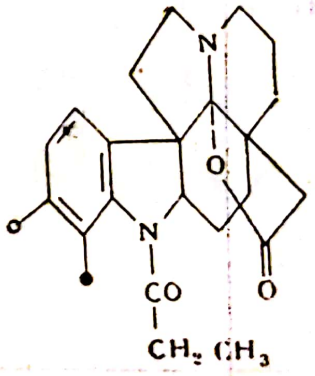
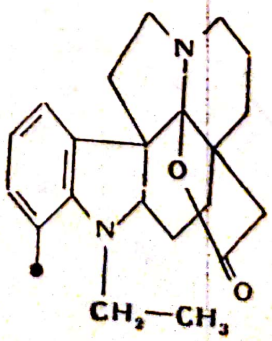
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul flenderidinei*<br>1-Acetil-aspidoalbină | $C_{21}H_{26}O_2N_2$<br>  |
| 1-Acetil-17-hidroxi-aspidoalbină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$<br>  |
| Aspidoalbină | $C_{24}H_{32}O_5N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 173—174°C<br>$[\alpha]_D$+46°<br>(cloroform) | *Valesia dicholoma* | K. S. Brown jr. și colab. (1963) |
| p.t. 237—239°C (desc.)<br>(0-metil-derivat)<br>$[\alpha]_D$+6° (cloroform)<br>(0-metil-derivat) | *Valesia dicholoma* | K. S. Brown jr. și colab. (1963) |
| p.t. 170—172°C<br>$[\alpha]_D$+148°<br>(cloroform) | *Aspidosperma album* | C. Djerassi și colab. (1962) |

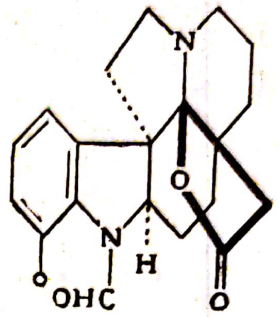
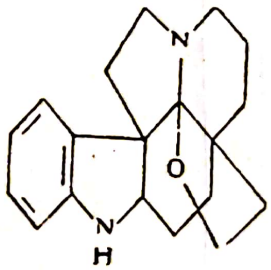
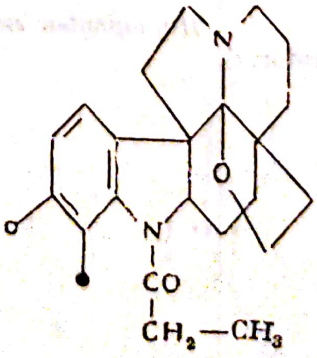
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Aspidolimidină** | $C_{22}H_{28}O_4N_2$  |
| **Cimicidină** | $C_{23}H_{28}O_5N_2$  |
| **Cimicină** | $C_{22}H_{26}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 196—199°C<br>$[\alpha]_D$+239°<br>(cloroform) | *Aspidosperma limae* | B. Gilbert și colab. (1962) |
| p.t. 259—261°C<br>$[\alpha]_D$+123°<br>(cloroform) | *Haplophyton cimicidum* | E. F. Rogers și colab. (1952);<br>M. P. Cava și colab. (1963) |
| p.t. 229—231°C<br>$[\alpha]_D$+113° (cloroform) | *Haplophyton cimicidum* | M. P. Cava și colab. (1963) |

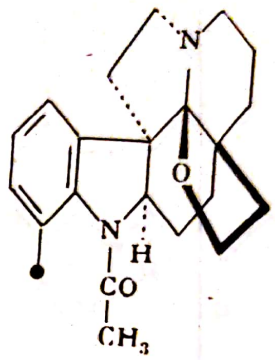
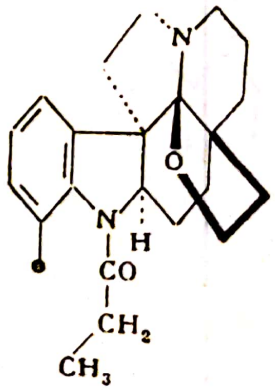
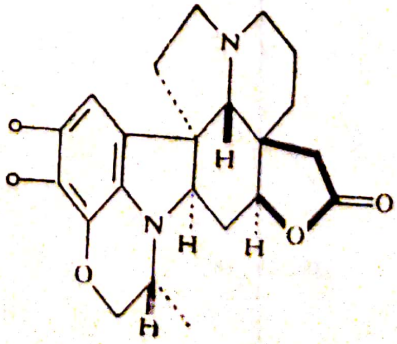
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Dicotamină | $C_{21}H_{24}O_4N_2$  |
| Fendleridină | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| Fendlerină | $C_{23}H_{30}O_4N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 262—263°C<br>$[\alpha]_D$—116° (cloroform) | *Vallesia dichotoma (cymbaefolia)* | J. S. E. Holker și colab. (1959);<br>K. S. Brown și colab. (1963) |
| p.t. 185—186°C | *Aspidosperma fendleri* | R. H. Burnell și colab. (1964) |
| p.t. 179—181°C | *Aspidosperma fendleri* | R. H. Burnell și J. D. Medina (1964) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Haplocidină | $C_{21}H_{26}O_3N_2$  |
| Haplocină | $C_{22}H_{28}O_3N_2$  |
| *Tipul obscurinervinei*<br>Dihidro-obscurinervidină | $C_{24}H_{30}O_5N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 183—184°C<br>$[\alpha]_D$ +231°<br>(cloroform) | *Haplophyton cimicidum* | M. P. Cava şi colab. (1963, 1964) |
| p.t. 186—187°C<br>$[\alpha]_D$ +196°<br>(cloroform) | *Haplophyton cimicidum* | M. P. Cava şi colab. (1963, 1964) |
| p.t. 189—190°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ −44° | *Aspidosperma obscurinervium* | K. S. Brown jr. şi C. Djerassi (1964) |

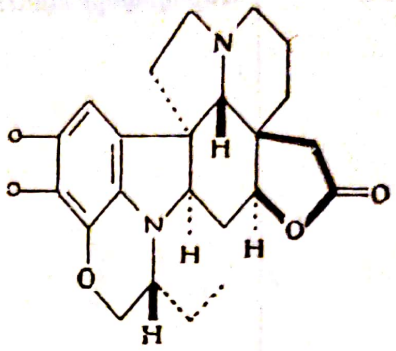
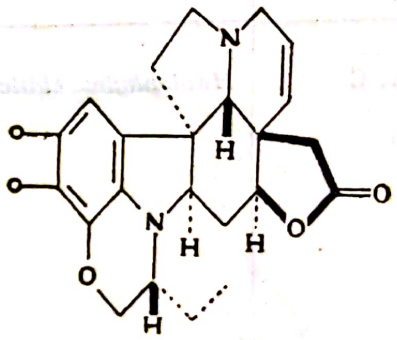
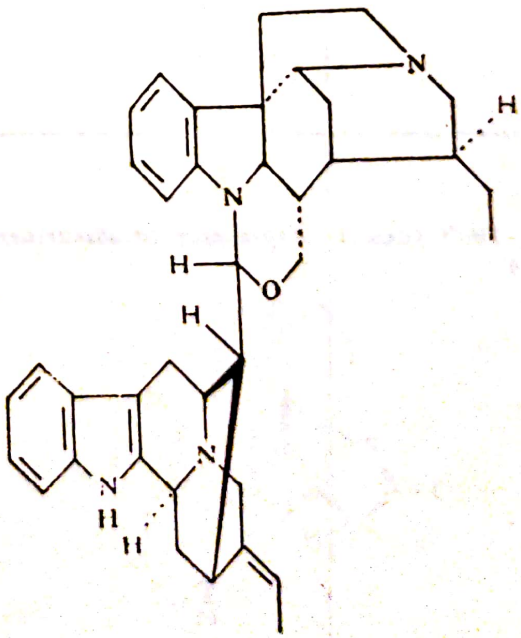
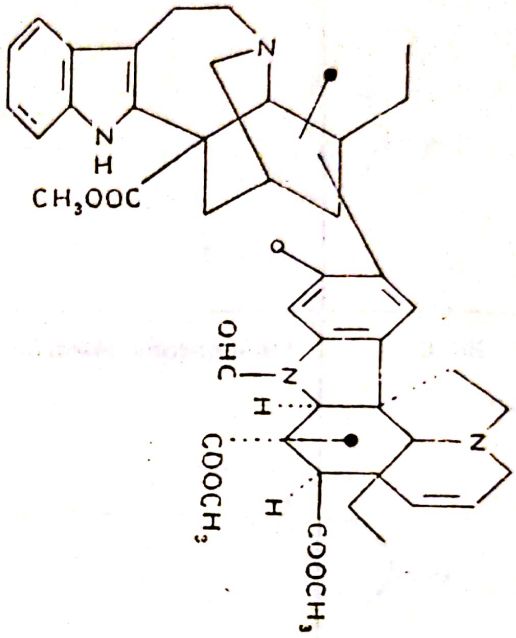
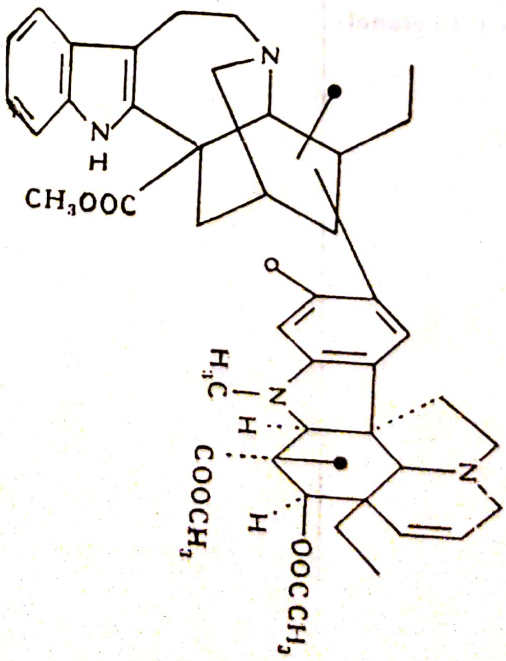
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Dihidro-obscurinervină | $C_{25}H_{32}O_5N_2$  |
| Obscurinervină | $C_{25}H_{30}O_5N_2$  |
| *Tipul voacarinei*<br>Geisolosimină | $C_{38}H_{44}ON_4$  |

*Tabela 68 (continuare)*

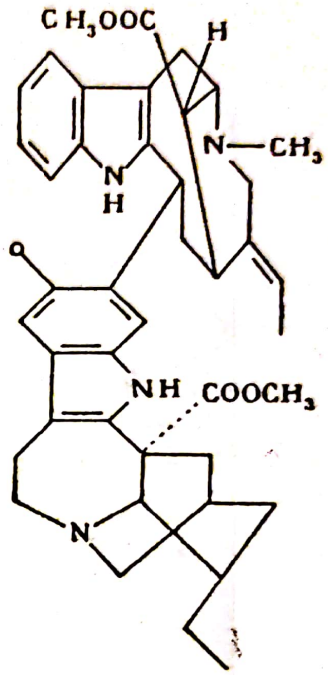
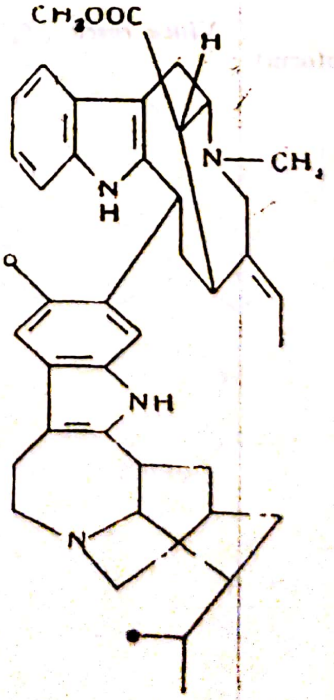
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 184—185°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$—61° | *Aspidosperma obscurinervium* | K. S. Brown jr. și C. Djerassi (1964) |
| p.t. 203—205°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$—54° | *Aspidosperma obscurinervium* | K. S. Brown jr. și C. Djerassi (1964) |
| p.t. 140°C<br>$[\alpha]_D$+70,4° (metanol) | *Geissospermum vellosii* | H. Rapoport și R. E. Moore (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Leurocristină | $C_{46}H_{54}O_{10}N_4$  |
| Vincaleucoblastină | $C_{46}H_{58}O_9N_4$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| | *Vinca rosea* | N. Neuss și colab. (1962) |
| p.t. 211—216°C<br>$[\alpha]_D$ +42° (cloroform) | *Vinca rosea* | R. L. Noble și colab. (1958);<br>N. Neuss și colab. (1959, 1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Voacamină | $C_{43}H_{52}O_5N_4$  |
| Voacorină | $C_{43}H_{52}O_6N_4$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 223°C<br>$[\alpha]_D$ −52° (cloroform) | *Voacanga africana, thouarsii, Stemmadenia donnell-smithii* | M. M. Janot şi R. Goutarel (1955); G. Büchi (1963); H. Budzikiewicz şi colab. (1963) |
| p.t. 273°C<br>$[\alpha]_D$ −42° (cloroform) | *Voacanga africana, bracteata* | R. Goutarel şi M. M. Janot (1956); M. M. Janot şi colab. (1957); H. Budzikiewicz şi colab. (1963) |

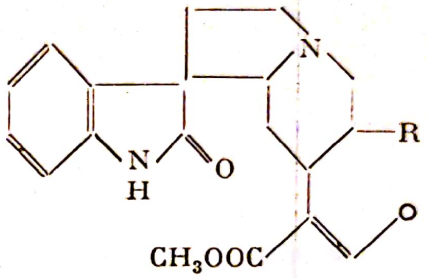
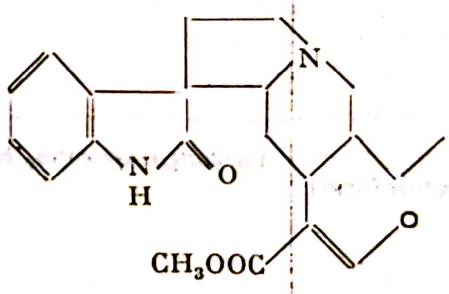
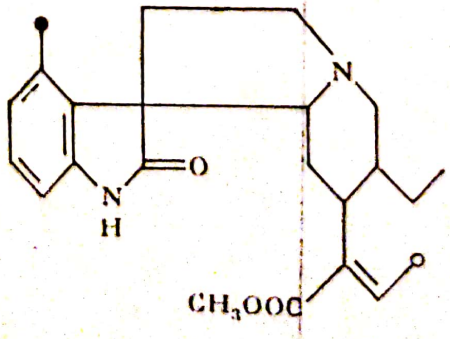
| Denumirea | Formula chimică |
|---|---|
| **Derivaţi ai oxindolului şi indoxilului**<br>*Derivaţi ai oxindolului*<br>*Tipul rincofilinei*<br>Corinoxeină | $C_{22}H_{26}O_4N_2$<br>  <br>$R = -CH = CH_2$ |
| Corinoxină | $C_{22}H_{28}O_4N_2$<br>  |
| Izorincofilină | $C_{22}H_{28}O_4N_2$<br>stereoizomer al rincofilinei |
| Mitraginol | $C_{22}H_{28}O_5N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 210 °C<br>$[\alpha]_D$ −21,5°<br>(cloroform) | *Pseudocinchona africana* | Nguien An Cu şi colab. (1957) |
| p.t. 166—168 °C<br>$[\alpha]_D$ −14° ±3°<br>(piridină) | *Pseudocinchona africana* | Nguien An Cu şi colab. (1957) |
| p.t. 159 °C<br>(perclorat)<br>$[\alpha]_D$ +8°<br>(etanol) | *Ourouparia rhynchophylla* | H. Kondo şi T. Ikeda (1937); I. C. Seaton şi colab. (1960) |
| p.t. 212—216 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ −4°<br>(cloroform) | *Mitragyna rotundifolia* | G. M. Badger şi colab. (1950, 1963); J. B. Hendrickson (1961) |



Scanned with OKEN Scanner

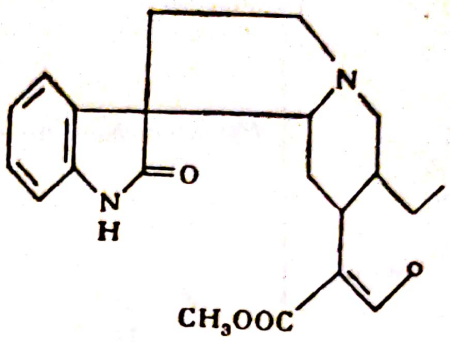
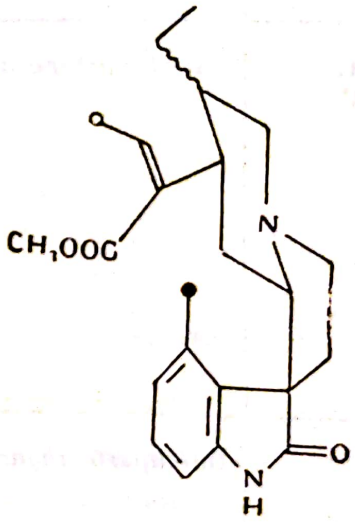
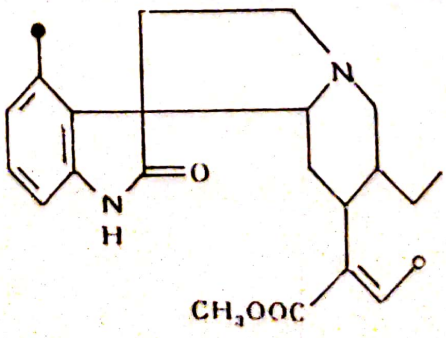
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Rincofilină (Mitrinermină) | $C_{22}H_{28}O_4N_2$  |
| Rotundifolină | $C_{22}H_{28}O_5N_2$  |
| Speciofolină | $C_{22}H_{28}O_5N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 212—213 °C<br>$[\alpha]_D$ —14,5°<br>(cloroform) | *Ourouparia rhyncophylla, Mitragyna inermis, rotundifolia, stipulosa, ciliata* | H. Kondo şi colab. (1928); Raymond-Hamet şi L. Millat (1934); G. M. Badger şi colab. (1950); J. C. Seaton şi L. Marion (1957) |
| p.t. 233—240 °C<br>$[\alpha]_D$ +124°<br>(cloroform) | *Mitragyna rotundifolia, ciliata, stipulosa, inermis* | G. M. Badger şi colab. (1939, 1950); I. B. Hendrickson (1961); A. H. Beckett şi colab. (1963) |
| p.t. 202—204 °C<br>$[\alpha]_D$ —103°<br>(cloroform) | *Mitragyna speciosa* | A. H. Beckett şi colab. (1963) |

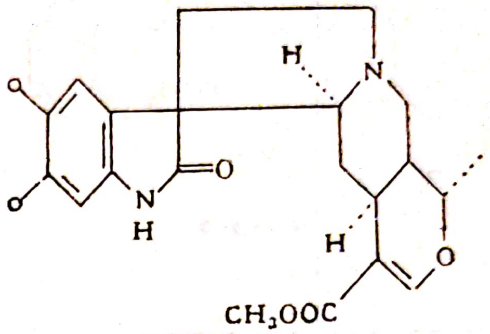
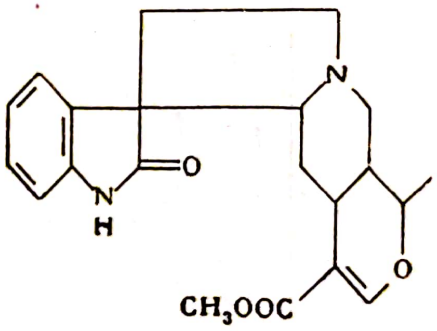
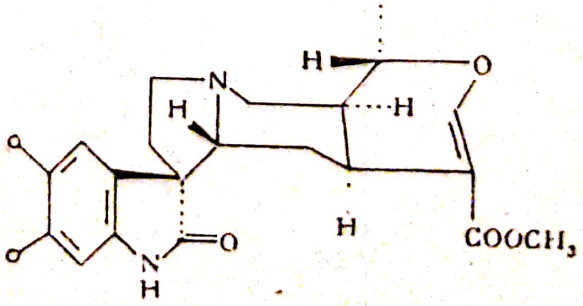
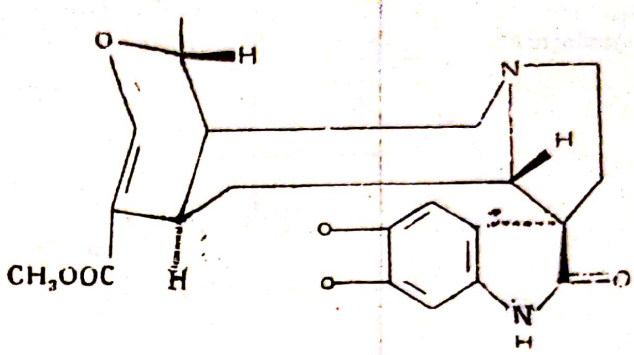
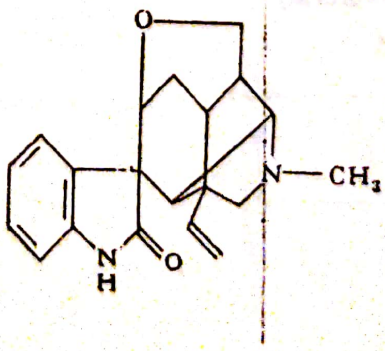
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul mitrafilinei*<br>Carapanaubină | $C_{23}H_{28}O_6N_2$<br>  |
| (+)-Mitrafilină | $C_{21}H_{24}O_4N_2$<br>  |
| (−)-Mitrafilină (Rubradinină) | $C_{21}H_{24}O_4N_2$ |
| Rauvoxină | $C_{23}H_{28}O_6N_2$<br>  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 221—223°C<br>$[\alpha]_D$—101°<br>(cloroform) | *Aspidosperma carapanauba* | B. Gilbert şi colab. (1963) |
| p.t. 270°C<br>$[\alpha]_D$+7° (cloroform) | *Mitragyna rubrostipulaceae, Uncaria kawakamii* | G. M. Badger şi colab. (1950); I. B. Hendrickson (1961) |
| p.t. 270°C<br>$[\alpha]_D$—7° (cloroform) | *Mitragyna rubrostipulaceae* | Michiels şi Leroux (1925); Raymond-Hamet (1939) |
| p.t. 210°C<br>$[\alpha]_D$+98° (cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | J. L. Pousset şi J. Poisson (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Rauvoxinină | $C_{23}H_{28}O_6N_2$  |
| Uncarină A | $C_{21}H_{24}O_4N_2$ stereoizomer al mitrafilinei |
| Uncarină B (Formosanină) | $C_{21}H_{24}O_4N_2$ stereoizomer al uncarinei A |
| *Tipul gelseminei*<br>Gelsemină | $C_{20}H_{22}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 203°C<br>$[\alpha]_D$+64° (cloroform) | *Rauwolfia vomitoria* | J. L. Pousset şi J. Poisson (1964) |
| p.t. 231°C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$−106° | *Uncaria kawakamii* | H. Kondo şi T. Ikeda (1941); Raymond-Hamet (1957) |
| p.t. 216°C<br>$[\alpha]_D$+91° (cloroform) | *Ourouparia formosana, Uncaria kawakamii* | Raymond-Hamet (1936, 1957); H. Kondo şi T. Ikeda (1941) |
| p.t. 178°C<br>$[\alpha]_D$+15,9°<br>(cloroform) | *Gelsemium sempervirens, elegans* | T. G. Wormley (1870); L. Marion (1943); B. Witkop (1948); M. Gibson şi R. Robinson (1951); F. M. Lovell şi colab. (1959) |

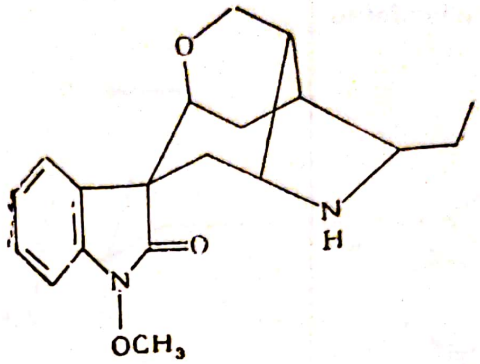
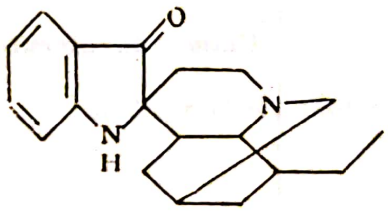
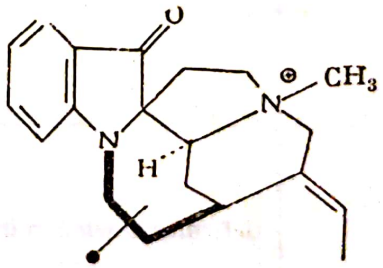
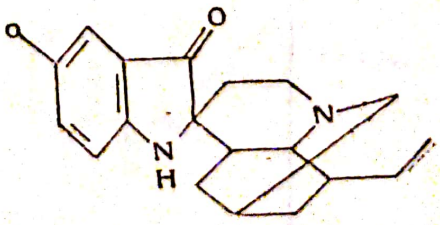
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Gelsedină | $C_{19}H_{24}O_3N_2$  |
| *Derivați ai indoxilului*<br>Desmetoxiiboluteină | $C_{19}H_{24}ON_2$  |
| C-Fluorocurină | $C_{20}H_{25}O_2N_2^{\oplus}$  |
| Iboluteină | $C_{20}H_{26}O_2N_2$  |

*Tabela 68 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 172—174°C<br>$[\alpha]_D$ —159°<br>(cloroform) | *Gelsemium sempervirens* | H. Schwarz şi L. Marion (1953);<br>E. Wenkert şi colab. (1962) |
| p.t. 141°C | *Tabernanthe iboga* | D. F. Dickel şi colab. (1958) |
| p.t. 178°C<br>(picrat) | Curara de calebasse, *Strychnos macrophylla, melioniana, mitscherlichii, subcordata, toxifera* | H. Schmidt şi P. Karrer (1947);<br>M. A. Iorio şi colab. (1956);<br>E. Bächli şi colab. (1957). |
| p.t. 142°C<br>$[\alpha]_D$ —114°<br>(cloroform) | *Tabernanthe iboga* | R. Goutarel şi M. M. Janot (1953); W. I. Taylor şi colab. (1958) |

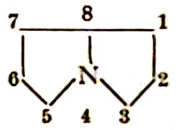
## DERIVAŢI AI INDOXILULUI

Indoxilul intră în constituţia **C-fluorocurinei** izolată din curara de calebasse ca şi a **iboluteinei**. Iboluteina însoţeşte alcaloizii de tipul ibogaminei în *Tabernanthe iboga*. Avînd în vedere că alcaloizii de acest tip se oxidează cu uşurinţă, este probabil ca iboluteina să fie un produs de oxidare al ibogainei.

Numeroşi alţi alcaloizi cu nucleu indolic ca şi o serie de date privind pe cei descrişi mai sus se găsesc în tabela 68.

# ALCALOIZI CU NUCLEU PIROLIZIDINIC

La baza acestor alcaloizi stă pirolizidina, formată din două cicluri pirolice avînd atomul de azot şi un atom de carbon comuni.



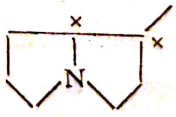

**Pirolizidină**

Ei se găsesc răspîndiţi în *Papilonaceae*, *Sapindaceae*, *Santalaceae*, *Boraginaceae* şi *Compositae*. Mai des se întîlnesc în genul *Senecio*, în care majoritatea speciilor conţin alcaloizi pirolizidinici.

Primii alcaloizi de acest tip au fost izolaţi încă de mult, spre exemplu **senecionina** în 1895. Studiul lor sistematic însă a început o dată cu lucrările lui G. P. Menşikov (1932) şi ale lui A. P. Orehov şi R. A. Konovalova (1935).

Marea majoritate a acestor alcaloizi sînt esteri la formarea cărora participă acizii necici şi alcoolii denumiţi necine.

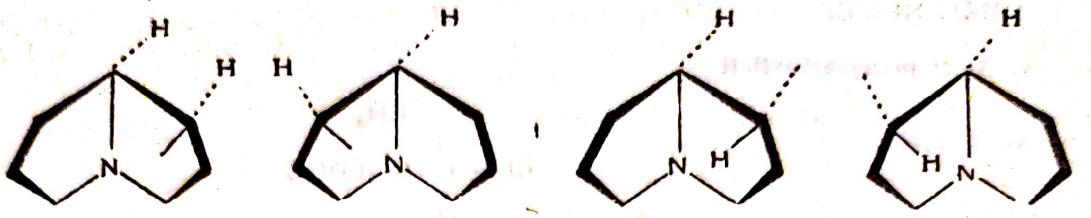
Necinele derivă de la 1-metil-pirolizidină, cunoscută sub numele de heliotridan.




**Heliotridan**

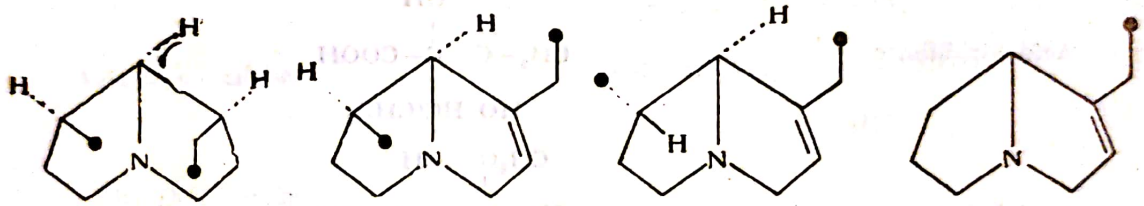
După cum se vede din formulă, heliotridanul are doi atomi de carbon asimetrici (notaţi cu asterisc), ceea ce face ca el să existe sub forma a patru izomeri (N. J. Leonard, 1949), (+)-heliotridanul, (−)-heliotridanul, (+)-pseudoheliotridanul şi (−)-pseudoheliotridanul. Ţinînd

seama de faptul că inelele nu sînt într-un plan, ci formează între ele un anumit unghi, configuraţia celor patru izomeri este următoarea :

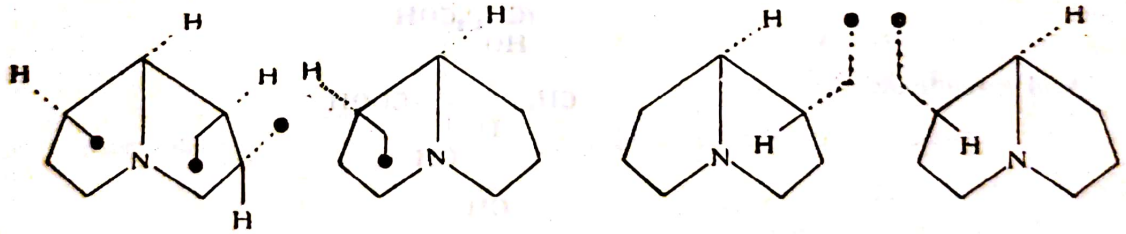


(−)-Heliotridan (+)-Heliotridan (−)-Pseudoheliotridan (+)-Pseudoheliotridan

În natură s-au găsit necine care derivă de la toate cele patru forme ale heliotridanului. Astfel : **platinecina, retronocina, heliotridina, supinidina** şi **rosmarinecina** aparţin seriei (−)-heliotridanului, **izoretronecanolul (lindelofidina)** (+)-heliotridanului, **trachelantamidina** (−)-pseudoheliotridanului, iar **laburnina** (+)-pseudoheliotridanului



Platinecină Retronecină Heliotridină Supinidină



Rosmarinecină (+) Izoretronecanol (lindelofidină) Trachelantamidină Labu rnină

După cum se vede, necinele sînt derivaţi mono-, di- sau rar trihidroxilaţi. Prin hidrogenări energice sau mai blînde se poate ajunge la heliotridanul de bază, ca şi de la o necină la alta. Prin reducerea retronecinei la nivelul legăturii duble se obţine platinecina, care apoi trece în alte condiţii în (−)-heliotridan (R. Adams şi M. Gianturco, 1957).

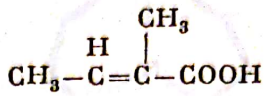
Acizii cunoscuţi sub numele de acizi necici, cu excepţia acidului tiglic, sînt acizi hidroxilaţi, alifatici, dintre care unii trec cu uşurinţă în forme lactonice, care nu preexistă în molecula alcaloidului. Astfel acizii incanic, monocrotalic, trihodesmic şi junecic, participă la formarea alcaloizilor sub forma hidratului corespunzător (ciclul lactonic desfăcut), în schimb acidul grantianic intră în compoziţia grantianinei menţinîndu-şi legătura lactonică.

În continuare sînt daţi acizii necici sub forma în care esterifică necinele.

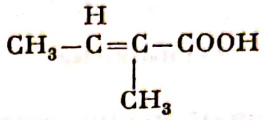
ACIZII NECICI

**1. Acizi monocarboxilaţi**

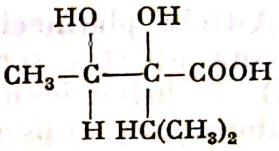
Acid angelic



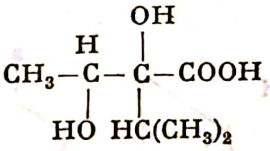
Acid tiglic



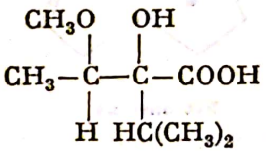
Acid trachelantic



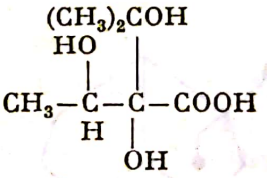
Acid viridifloric



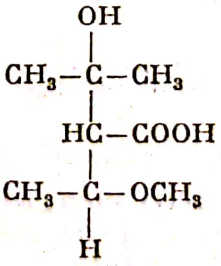
Acid heliotric



Acid macrotomic



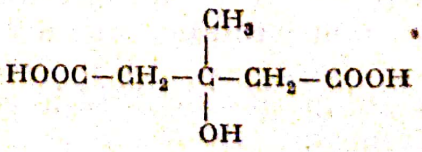
Acid lasiocarpic



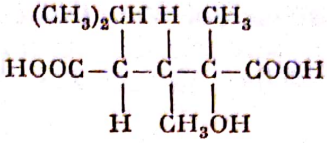
**2. Acizi dicarboxilici**

a) *Monohidroxilaţi*

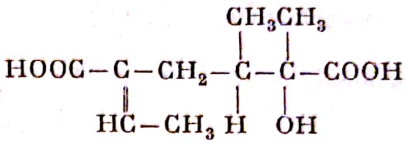
Acid dicrotalic



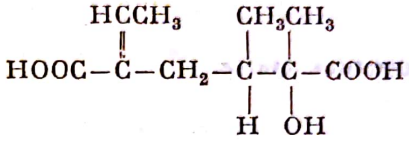
Acid incanic (hidrat)



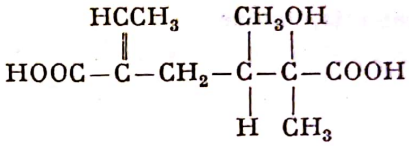
Acid senecic



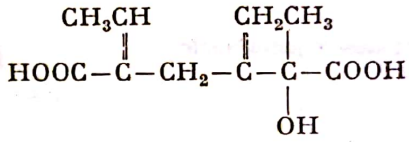
Acid integerinecic



Acid usaromoensinecic

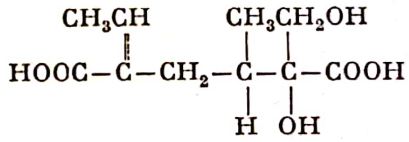


Acid izosenicifelic

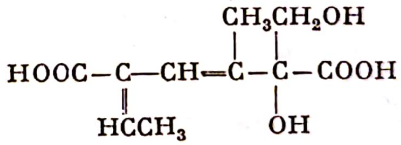


b) *Dihidroxilaţi*

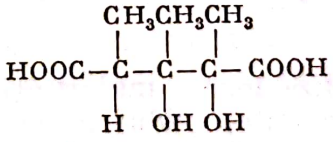
Acid isatinecic



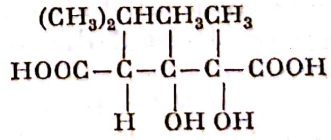
Acid ridelic



Acid monocrotalic (hidrat)

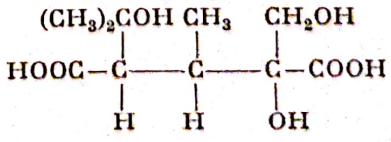


Acid trihodesmic (hidrat)

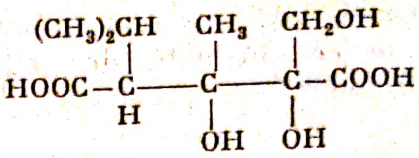


c) *Trihidroxilaţi*

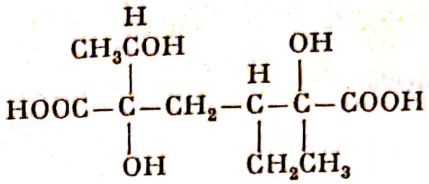
Acid sceleranecic



Acid junecic (hidrat)

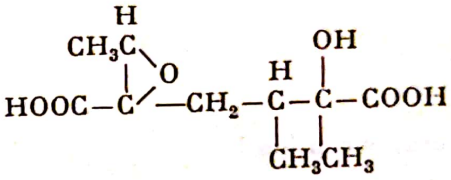


Acid jacolinecic

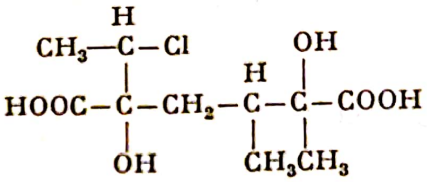


3. **Cu structura aparte**

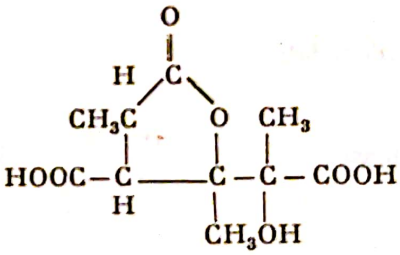
Acid anhidrojacolinecic



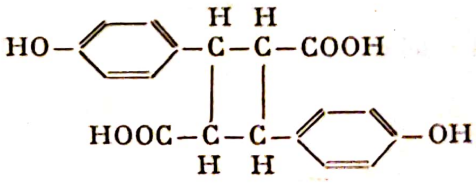
Acid clor-desoxijacolinecic



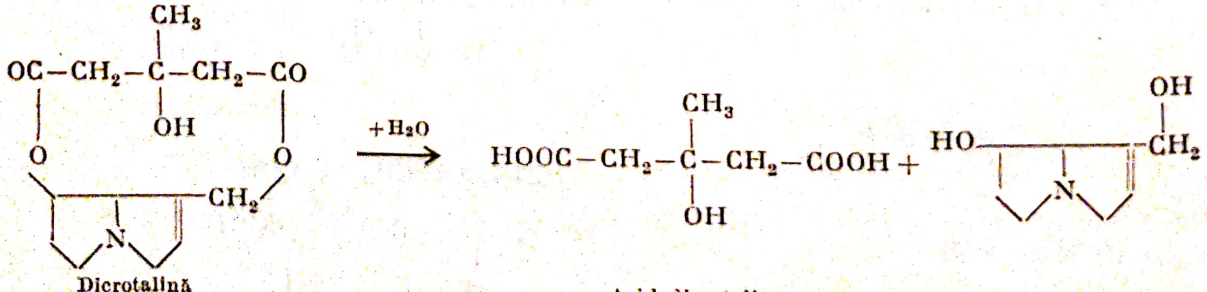
Acid grantianic



Acid tezic



Prin hidroliza marei majorități a alcaloizilor pirolizidinici se obțin cele două componente, acidul necic și necina. În acest scop se folosește mai ales potasa alcoolică sau hidroxidul de bariu. Astfel, prin scindarea dicrotalinei, se ajunge la acid dicrotalic și retronecină

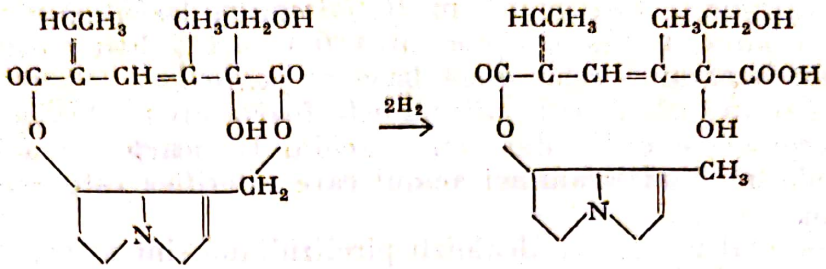


Dicrotalină

Acid dicrotalic

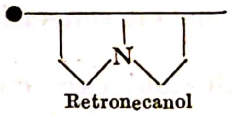
Retronecină

La hidrogenarea în anumite condiţii are loc desfacerea parţială a legăturilor esterice, însoţită de reducerea funcţiunii alcoolice. Astfel, rideliina hidrogenată în prezenţa Ni-Raney, dă naştere la tetrahidrorideliină




Rideliină — Tetrahidrorideliină

Din tetrahidrorideliină apoi, prin hidroliză, se obţine acid ridelic şi retronecanol (R. Adams şi colab., 1942).




Retronecanol

Asemenea reacţii au o mare importanţă pentru stabilirea structurii.

În natură s-au găsit numeroşi N-oxizi ai acestor alcaloizi. N-Oxizii platifilinei şi senecifilinei au fost puşi în evidenţă de R. A. Konovalova (1940). L. Ia. Areşkina (1948, 1949), studiind platifilina şi senecifilina, a constatat că raportul între forma oxidată şi neoxidată a alcaloizilor depinde, ca şi cantitatea totală de bază, de perioada de vegetaţie. Astfel în perioada mai — august, predomină N-oxizii (80—90%), în timp ce în septembrie — octombrie rădăcina aproape că nu mai conţine forma oxidată.

Trecerea de la o formă la alta se poate face folosind ca oxidant apa oxigenată şi ca reducător spre exemplu pulbere de zinc în mediu acid.

Cea mai simplă substanţă cu nucleu pirolizidinic găsită în natură este **1-metilen-pirolizidina.** Ea poate fi obţinută la antrenarea cu vapori de apă a seminţelor măcinate de *Crotalaria anagyroides* (C. C. J. Culvenor şi L. W. Smith, 1959).

O structură simplă o prezintă şi **laburnina,** care este de fapt derivatul hidroxilat în catenă al (+)-pseudoheliotridanului.

În *Crotalaria trifoliata* apar **1-metoxi-metil-1,2-dehidropirolizidina şi 7-hidroxi-1-metil-1,2-dehidropirolizidina.**

Alcaloizii propriu-zişi sînt de fapt, aşa cum s-a mai arătat, esteri. Cei mai numeroşi au drept componentă hidroxilată o necină derivînd de la (—)-heliotridan (platinecina, retronecina şi heliotridina). Unii sînt monoesteri, aşa spre exemplu **heliotridina, echinantina, europina, lindelofamina** etc. În molecula heliotridinei acidul heliotric esterifică gruparea alcoolică primară. Heliotridina se dizolvă destul de uşor în apă dînd o

soluţie cu caracter puternic alcalin. În eter şi eter de petrol e greu solubilă. Poate fi recristalizată din acetonă.

**Lasiocarpina** reprezintă unul din cazurile rare în care doi hidroxili ai unei necine, aici heliotridina, sînt esterificaţi cu acizi diferiţi.

Lasiocarpina a fost găsită în *Heliotropium lasiocarpum* alături de heliotrină. Planta uscată conţine circa 0,3—0,4% heliotrină şi 0,03% lasiocarpină. Separarea celor două baze se poate face folosind diferenţa de solubilitate în apă, în care ultima este foarte greu solubilă. La hidroliza lasiocarpinei se obţin doi acizi: acidul lasiocarpic şi acidul tiglic.

În molecula lindelofaminei acidul care esterifică este acidul tigloil-trachelantic.

De cele mai multe ori alcaloizii pirolizidinici sînt esteri ai necinelor cu diacizi, închizîndu-se cicluri prin intermediul legăturilor esterice. Aşa **rideliina, dicrotalina, grantianina, jaconina** etc.

Din *Senecio longilobus*, R. Manske (1939) a izolat longilobina, care s-a dovedit a fi un amestec de α-longilobină şi β-longilobină (R. Adams şi colab., 1949, 1951). β-Longilobina este identică cu retrorsina (F. Warren şi colab., 1950), iar α-longilobina cu senecifilina (R. Adams şi T. Govindachari, 1949).

**Jaconina** este singurul alcaloid care conţine clor în moleculă.

**Tezina** găsită în *Thesium minkwitzianum*, spre deosebire de ceilalţi alcaloizi pirolizidinici, are legate esteric de acidul tezic două molecule de necine [(—)-izoretronecanol]. Este primul alcaloid care apare în familia *Santalaceelor* (A. P. Arendaruk, 1953).

În tabela 69 sînt daţi alcaloizii esteri ai necinelor, indicîndu-se necina şi acidul component.

*Tabela 69*

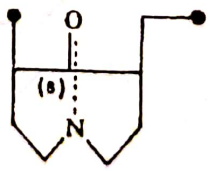
**Alcaloizii pirolizidinici (esteri)**

| Numele substanţei | Acizii componenţi |
|---|---|
| *Esterii heliotridinei* | |
| 1. Echinatină | acid viridifloric |
| 2. Europină | „ lasiocarpic |
| 3. Heliotrină | „ heliotric |
| 4. Lasiocarpină | „ lasiocarpic + ac. angelic |
| *Esterii lindelofidinei (+)-izoretronecanol* | |
| 1. Lindelofamină | „ tigloil-trachelantic |
| 2. Lindelofină | „ trachelantic |
| 3. Tezină | „ tezic |
| 4. Tezinină | „ tezic |
| *Esterii platinecinei* | |
| 1. Platifilină | „ senecic |

*Tabela 69 (continuare)*

| Numele substanței | Acizii componenți |
|---|---|
| *Esterii retronecinei* | |
| 1. Dicrotalină | acid dicrotalic |
| 2. Echiumină | ,, trachelantic + ac. angelic |
| 3. Grantianină | ,, grantianic |
| 4. Integerimină | ,, integerinecic |
| 5. Incanină | ,, incanic (hidrat) |
| 6. Jacobină | ,, anhidrojacolinic |
| 7. Jacolină | ,, jacolinecic |
| 8. Jaconină | ,, clor-desoxijacolinecic |
| 9. Juncеină | ,, junecic (hidrat) |
| 10. Monocrotalină | ,, monocrotalic (hidrat) |
| 11. Retrorsină | ,, izatinecic |
| 12. Rideliină | ,, ridelic |
| 13. Sceleratină | ,, sceleranecic |
| 14. Senecifilină | ,, izosenecifilic |
| 15. Senecionină | ,, senecic |
| 16. Spectabilină | ,, O-acetil-monocrotalic |
| 17. Trihodesmină | ,, trichodesmic (hidrat) |
| 18. Usaramoensină | ,, usaromoensinecic |
| *Esterii rosmarinecinei* | |
| Angularină | ,, senecifilic |
| Rosmarinină | ,, senecic |
| *Esterii supinidinei* | |
| 1. Heleurină | ,, heliotric |
| 2. Supinină | ,, trachelantic |
| *Esterii trachelantamidinei* | |
| 1. Macrotomină | ,, macrotomic |
| 2. Trachelantamină | ,, trachelantic |
| 3. Viridiflorină | ,, viridifloric |

**Tipul otoseninei.** O structură cu totul aparte o prezintă alcaloizii de tipul otoseninei, care sînt esteri ai otonecinei. În molecula



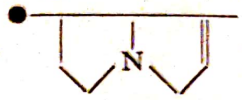
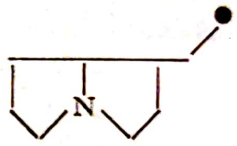
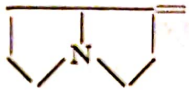
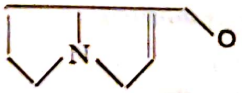
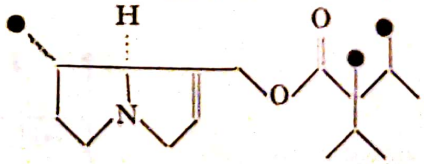
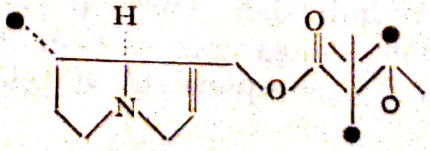

Otonecină

otonecinei, între carbonul 8 și azot există doar o legătură parțială, pe care J. A. Wunderlich (1962) o reprezintă — folosind notația lui N. J. Leonard (1956) — așa cum se vede din formula de mai sus.

Tabela 70 completează datele cu privire la alcaloizii cu nucleu pirolizidinic.

*Tabela*

**Alcaloizi cu nucleu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| 7-Hidroxi-1-metil-1,2-dehidropirolizidină | $C_8H_{13}ON$  |
| Laburnină | $C_8H_{15}ON$  |
| 1-Metilen-pirolizidină | $C_8H_{13}N$  |
| 1-Metoxi-metil-1,2-dehidropirolizidină | $C_9H_{15}ON$  |
| *Esterii heliotridinei* | |
| Echinatină | $C_{15}H_{25}O_5N$  |
| Europină (Alcaloid G) | $C_{16}H_{27}O_6N$  |

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| | *Crotalaria trifoliastrum, aridicola* | C. C. J. Culvenor şi L. W. Smith (1959) |
| p.t. 174°C (picrat) $[\alpha]_D$+15,45° (etanol) | *Cytisus laburnum* | F. Galinovsky şi colab. (1949) |
| p.t. 218°C (picrat) $[\alpha]_D$−43° (etanol) | *Crotalaria anagyroides* | C. C. J. Culvenor şi L. W. Smith (1959) |
| | *Crotalaria trifoliastrum, aridicola* | C. C. J. Culvenor şi L. W. Smith (1959) |
| p.t. 206°C (picrolonat) | *Rindera echinata, Heliotropium supinum, Eupatorium maculatum* | G. P. Menşikov şi S. O. Denissova (1953); H. C. Crowley şi C. C. J. Culvenor (1959); Y. Tsuda şi L. Marion (1963) |
| ulei $[\alpha]_D$+11° (etanol) | *Heliotropium europaeum* | C. C. J. Culvenor (1954) |

Scanned with OKEN Scanner

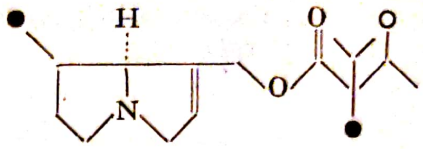
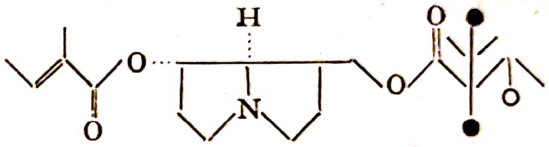
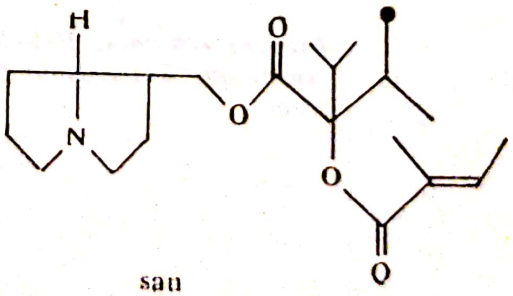
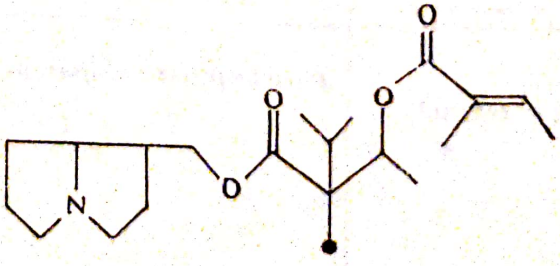
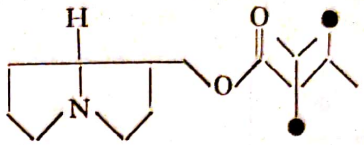
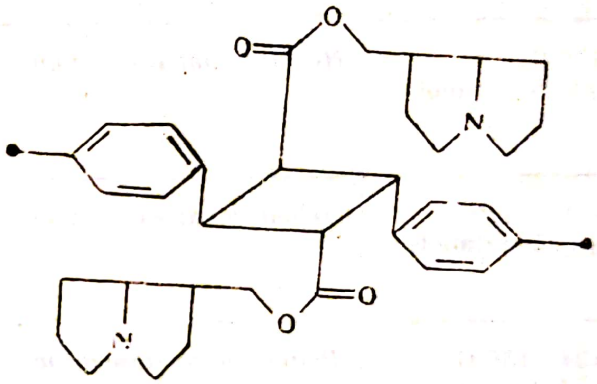
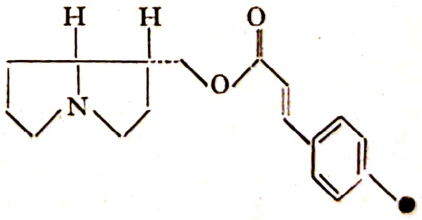
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Heliotrină (Izoheliotrină) | $C_{16}H_{27}O_5N$  |
| Lasiocarpină | $C_{21}H_{33}O_7N$  |
| N-Oxidul europinei | $C_{16}H_{27}O_7N$ |
| N-Oxidul heliotrinei | $C_{16}H_{27}O_6N$ |
| N-Oxidul lasiocarpinei | $C_{21}H_{33}O_8N$ |
| *Esterii lindelofidinei*<br>Lindelofamină | $C_{20}H_{33}O_5N$  sau  |

*Tabela 70 (continuare)*

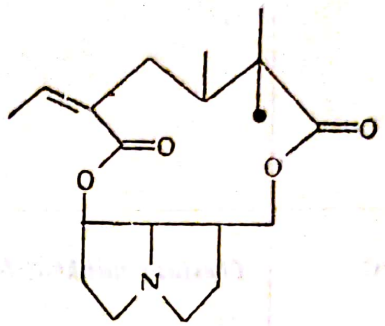
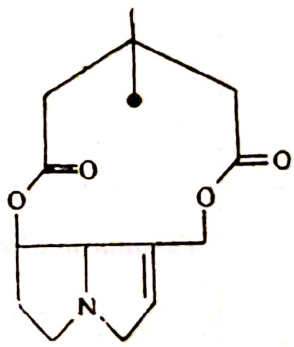
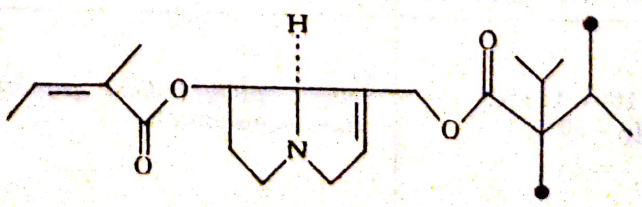
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 125—126°C<br>$[\alpha]_D$ −75° (cloroform) | *Heliotropium lasiocarpum, europaeum* | G. P. Menşikov (1932, 1933, 1935, 1936); V. Prelog şi E. Zalan (1944); G. P. Menşikov şi A. D. Kuzovkov (1949); C. C. J. Culvenor şi colab. (1954) |
| p.t. 94—95°C<br>$[\alpha]_D$ −3° (etanol) | *Heliotropium lasiocarpum, europaeum* | G. P. Menşikov (1932); G. P. Menşikov şi E. G. Jdanovici (1936); C. C. J. Culvenor şi colab. (1954) |
| p.t. 171°C<br>$[\alpha]_D$ +25° (etanol) | *Heliotropium europaeum* | C. C. J. Culvenor (1954); H. C. Crowley şi C. C. J. Culvenor (1956) |
| p.t. 171—172°C<br>$[\alpha]_D$ +27° (etanol) | *Heliotropium europaeum* | C. C. J. Culvenor şi colab. (1954) |
| p.t. 134—135°C<br>$[\alpha]_D$ +13° (etanol) | *Heliotropium europaeum* | C. C. J. Culvenor (1954) |
| p.t. 88°C | *Lindelofia anchusoides* | S. A. Labenskii şi G. P. Menşikov (1948) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| **Lindelofină** | $C_{15}H_{27}O_4N$  |
| **Tezină** | $C_{34}H_{42}O_6N_2$  |
| **Tezinină** | $C_{17}H_{21}O_3N$  |
| ***Esterii platinecinei*** **N-Oxidul platifilinei** | $C_{18}H_{27}O_6N$ |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

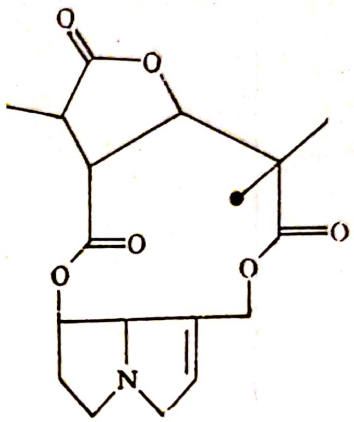
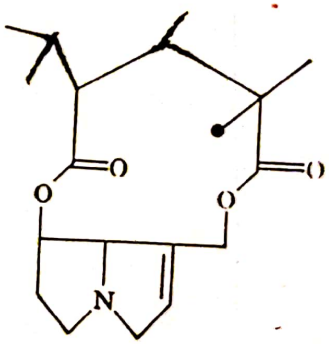
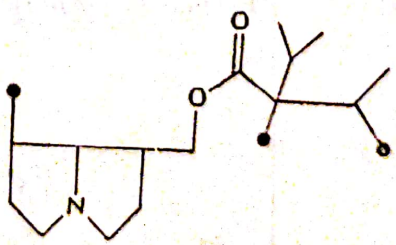
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 106—107 °C<br>$[\alpha]_D$ +50°<br>(etanol) | *Lindelofia anchusoides* | S. A. Labenskii şi G. P. Mensikov (1948) |
| p.t. 254—256 °C | *Thesium minkwitzianum* | A. P. Arendaruk (1953); A. P. Arendaruk şi colab. (1960) |
| p.t. 38—40 °C | *Thesium minkwitzianum* | A. P. Arendaruk şi colab. (1960) |
| p.t. 180—184 °C<br>$[\alpha]_D$ —59° | *Senecio platyphyllus, grandifolius, hygrophillus* | L. Ia. Areşkina (1948); S. I. Glonti (1956) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Platifilină | $C_{18}H_{27}O_5N$  |
| *Esterii retronecinei*<br>Dicrotalină | $C_{14}H_{19}O_5N$  |
| Echiumină | $C_{20}H_{31}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

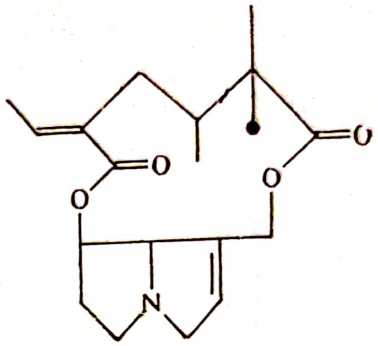
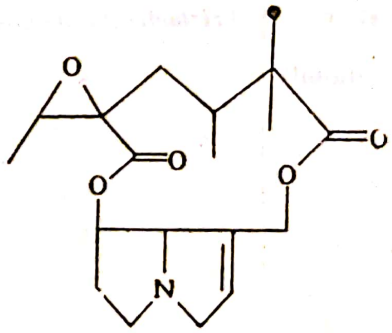
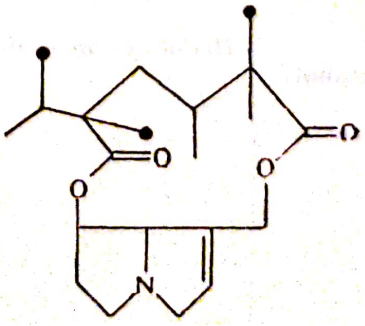
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 125—126 °C<br>$[\alpha]_D$ −56°<br>(cloroform) | *Senecio platyphyllus, hygrophillus, adnatus, grandifolius, Nardosmia laevigata* | R. A. Konovalova şi A. P. Orehov (1935); M. Richardson şi F. Warren (1943); H. de Waal şi J. Tiedt (1946); Sh. I. Glonti (1956) |
| p.t. 258—260 °C<br>(clorhidrat)<br>$[\alpha]_D$ +25,7° | *Crotalaria dura, globifera* | J. Marais (1944); R. Adams şi B. L. Van Duuren (1956) |
| p.t. 99—100 °C<br>$[\alpha]_D$ +14°<br>(etanol) | *Echium plantagineum* | C. C. J. Culvenor (1956) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Grantianină | $C_{18}H_{23}O_7N$  |
| Incanină | $C_{13}H_{27}O_5N$  |
| Indicină | $C_{15}H_{25}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

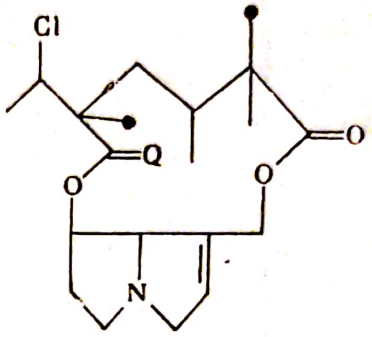
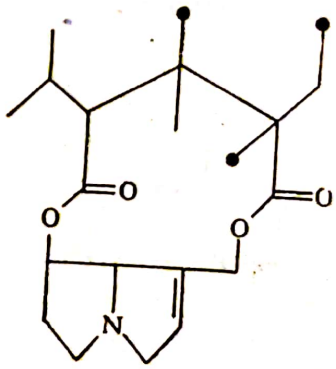
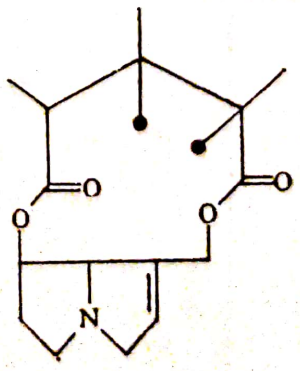
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 204—205 °C<br>$[\alpha]_D$+50,6°<br>(cloroform) | *Crotalaria grantiana* | R. Adams şi colab. (1942); R. Adams şi M. Gianturco (1956) |
| p.t. 97 °C (crist. cu benzen)<br>$[\alpha]_D$—38,76° (etanol) | *Trichodesma incanum* | S. Iu. Iunusov şi N. V. Plehn nova (1953, 1957, 1959) |
| p.t. 97—98 °C<br>$[\alpha]_D$+22,3° (etanol) | *Heliotropium indicum* | A. R. Mattocks şi colab. (1961) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Integerimină (Squalidină) | $C_{19}H_{25}O_5N$  |
| Jacobină | $C_{18}H_{25}O_6N$  |
| Jacolină | $C_{18}H_{27}O_7N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 172—172,5 °C<br>$[\alpha]_D$ +4,3° (metanol) | *Senecio squalidus, integerrimus, kleinia, Crotalaria incana* | G. Barger și J. J. Blackie (1936); R. H. F. Manske (1939); A. G. González și A. Calero (1958) |
| p.t. 223 – 224 °C<br>$[\alpha]_D$ –46,5°<br>(cloroform) | *Senecio jacobaea, brasiliensis, cineraria* | R. Manske (1931); G. Barger și J. J. Blackie (1937); R. B. Bradbury și S. Masamune (1959) |
| p.t. 221 °C<br>$[\alpha]_D$ +48° (cloroform) | *Senecio jacobaea* | R. B. Bradbury și C. C. J. Culvenor (1954) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Jaconină | $C_{18}H_{26}O_6NCl$  |
| Junceină | $C_{18}H_{27}O_7N$  |
| Monocrotalină | $C_{16}H_{23}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 149°C<br>$[\alpha]_D$ +30° (etanol, cloroform) | *Senecio jacobaea* | G. Barger şi J. J. Blackie (1937); R. B. Bradbury şi C. C. J. Culvenor (1954) |
| p.t. 191—192°C<br>$[\alpha]_D$ −3° (piridină) | *Crotalaria juncea* | R. Adams şi M. Gianturco (1956) |
| p.t. 197—198°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ −55,7° (cloroform) | *Crotalaria spectabilis, retusa* | W. M. Neal şi colab. (1935); R. Adams şi E. Rogers (1939); R. Adams şi T. Govindachari (1950); R. Adams şi colab. (1952) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N-Oxidul echiuminei | $C_{20}H_{31}O_7N$ |
| N-Oxidul incaninei | $C_{18}H_{27}O_6N$ |
| N-oxidul-indicinei | $C_{15}H_{25}O_6N$ |
| N-Oxidul monocrotalinei | $C_{16}H_{23}O_7N$ |
| N-Oxidul retrorsinei (Isatidină) | $C_{18}H_{25}O_7N$ |
| N-Oxidul senecifilinei | $C_{18}H_{23}O_6N$ |
| N-Oxidul senecioninei | $C_{18}H_{25}O_6N$ |
| N-Oxidul spectabilinei | $C_{13}H_{25}O_8N$ |
| N-Oxidul trichodesminei | $C_{18}H_{27}O_7N$ |
| Retrorsină (β-Longilobină) | $C_{18}H_{25}O_6N$ |

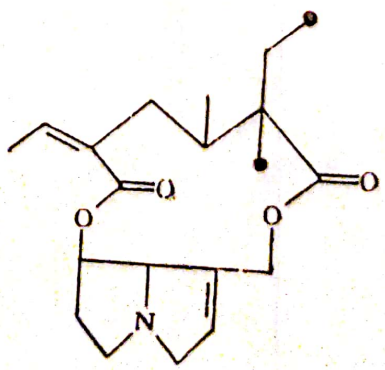
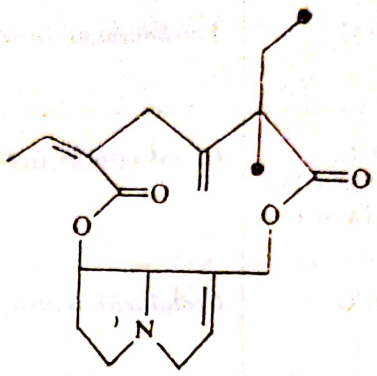
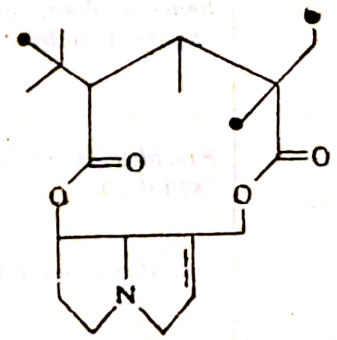
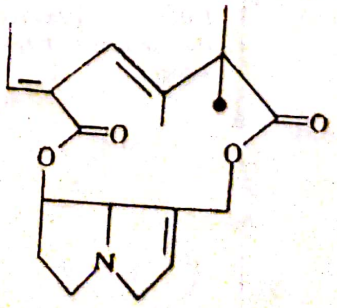


*Tabela 70 (continuare)*

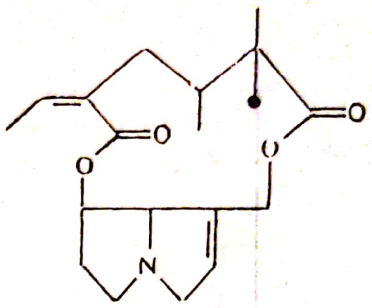
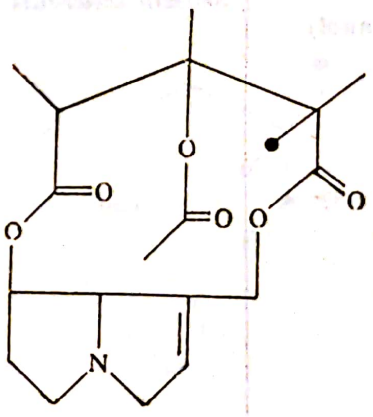
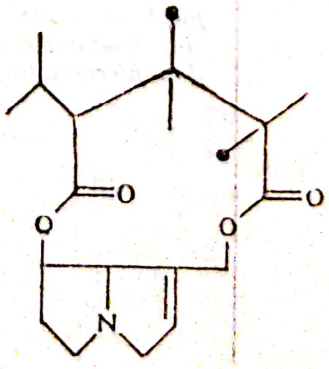
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| | *Echium plantagineum* | C. C. J. Culvenor (1956) |
| p.t. 168—169°C | *Trichodesma incanum* | S. I. Iunusov și N. V. Plehanova (1953) |
| p.t. 130—131°C (crist. cu $1CH_3OH$) $[\alpha]_D$ +34° (etanol) | *Heliotropium indicum* | A. R. Mattocks și colab. (1961) |
| p.t. 192—196°C | *Crotalaria retusa, spectabilis* | C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1957) |
| p.t. 138—145°C $[\alpha]_D$ —24°(etanol) | *Senecio isatideus, paucicaly, culatus, retrorsum, sceleratus, bupleuroides, Erechtites quadridentata* | J. J. Blackie (1937); C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1955) |
| p.t. 120°C | *Senecio platyphyllus, Erechtites quadridentata* | L. Ia. Areșkina (1948); C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1955) |
| | *Erechtites quadridentata, Senecio squalidus* | C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1955) |
| | *Crotalaria spectabilis* | C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1957) |
| p.t. 169—170°C | *Trichodesma incanum* | S. I. Iunusov și N. V. Plehanova (1953) |
| p.t. 214—215°C (desc.) $[\alpha]_D$ —17,6° (etanol) | *Senecio retrorsum, isatideus, longilobus, latifolius, glaberrimus, venosus, graminifolius, ilicifolius, pterophorus* și alte specii de *Senecio, Erechtites quadridentata* | R. H. F. Manske (1931, 1939); J. J. Blackie (1937); H. de Waal (1941); S. M. H. Christie și M. Kropman (1949); R. Adams și M. Gianturco (1956); R. Schoental (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Rideliină | $C_{18}H_{23}O_6N$  |
| Sceleratină | $C_{18}H_{27}O_7N$  |
| Senecifilină (α-Longilobină, Jacodină) | $C_{18}H_{23}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

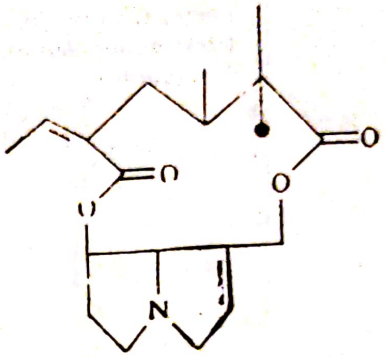
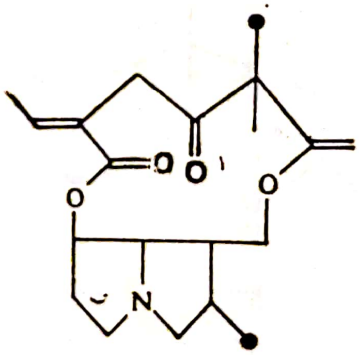
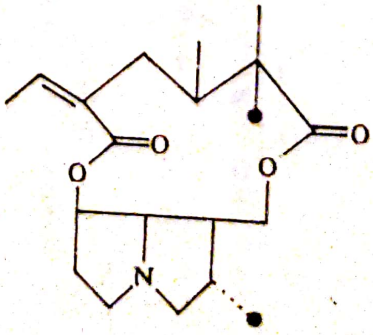
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 197—198°C (desc.) $[\alpha]_D$—109,5° (cloroform) | *Senecio ridellii, douglasii, eremophilus, longilobus, Crotalaria juncea* | R. H. F. Manske (1939); R. Adams și B. L. Van Duuren (1953); R. Adams și M. Gianturco (1956); S. Masamune (1959) |
| p.t. 178°C $[\alpha]_D$+54° (etanol) | *Senecio sceleratus* | H. de Waal și T. P. Pretorius (1941); H. de Waal și A. Crous (1949); H. de Waal și B. L. Van Duuren (1956) |
| p.t. 217—218°C $[\alpha]_D$—139° (cloroform) | *Senecio platyphyllus, longilobus, jacobaea* și alte specii de *Senecio, Crotalaria juncea, Erechtites hieracifolia, quadridentata* | A. P. Orehov (1935); R. A. Konovalova și A. P. Orehov (1937); J. J. Blackie (1937); R. H. F. Manske (1939); R. Adams și colab. (1952, 1957); V. S. Alexejev (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Senecionină (Aureină) | $C_{18}H_{25}O_5N$  |
| Spectabilină | $C_{18}H_{25}O_7N$  |
| Trihodesmină | $C_{18}H_{27}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 232–233°C<br>$[\alpha]_D$ −55,6°<br>(cloroform) | *Senecio vulgaris, condollianus, cineraria* și alte specii de *Senecio, Crotalaria juncea, Erechtites quadridentata, Nardosmia laevigata* | A. Granvál și H. Lajoux (1895); R. A. Konovalova (1949); R. Adams și T. Govindachari (1949); A. G. González și A. Calero (1958) |
| p.t. 186°C<br>$[\alpha]_D$ +121°<br>(cloroform) | *Crotalaria spectabilis* | C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1957) |
| p.t. 160–161°C<br>$[\alpha]_D$ +36° (etanol) | *Trichodesma incanum, Crotalaria juncea* | G. P. Menșikov și M. M. Rubinstein (1935); R. A. Konovalova și A. P. Orehov (1938); R. Adam și M. Gianturco (1956); S. I. Iunusov și N. V. Plehanov (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Usaramoensină | $C_{18}H_{25}O_5N$  |
| *Esterii rosmarinecinei*<br>Angularină | $C_{18}H_{25}O_6N$  |
| N-Oxidul rosmarininei | $C_{18}H_{27}O_7N$ |
| Rosmarinină | $C_{18}H_{27}O_6N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 221°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ −25° (cloroform) | *Crotalaria usaramoensis* | R. Adams şi B. L. Van Duuren (1953); A. G. González şi A. Calero (1958) |
| p.t. 200—201°C<br>$[\alpha]_D$ −98° (etanol) | *Senecio angulatus* | L. A. Parter şi T. A. Geissman (1962) |
| p.t. 169°C | *Senecio adnatus, brachypodus, hygrophillus* | M. J. Koekemoer şi F. L. Warren (1951) |
| p.t. 209°C<br>$[\alpha]_D$ −120° (cloroform) | *Senecio rosmarinifolius, adnatus, brachypodus, hygrophillus, pauciligulatus* | H. de Waal (1940); M. J. Koekemoer şi F. L. Warren (1951) |

Scanned with OKEN Scanner

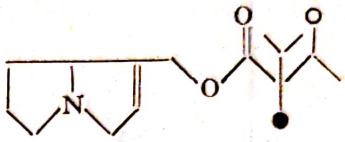
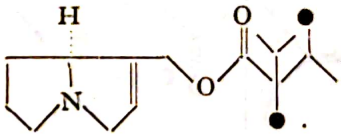
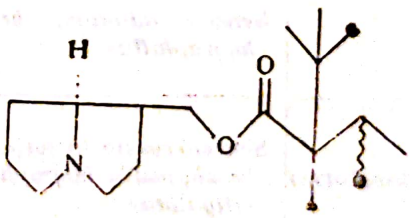
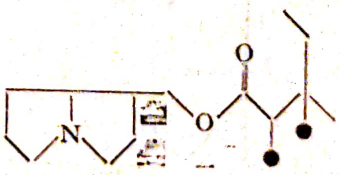
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Esterii supinidinei*<br>Heleurină (Alcaloid C) | $C_{16}H_{27}O_4N$  |
| N-Oxidul heleurinei | $C_{16}H_{27}O_5N$ |
| N-Oxidul supininei | $C_{15}H_{25}O_5N$ |
| Supinină | $C_{15}H_{25}O_4N$  |
| *Esterii trachelantamidinei*<br>Macrotomină | $C_{15}H_{27}O_5N$  |
| Strigosina | $C_{14}H_{25}O_4N$  |

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 67—68°C<br>$[\alpha]_D$—12° (etanol) | *Heliotropium europaeum* | C. C. J. Culvenor (1954) |
| | *Heliotropium europaeum*<br>*Tournefortia sarmentosa* | C. C. J. Culvenor (1954); H. C. Crowley şi C. C. J. Culvenor (1956) |
| | *Heliotropium europaeum Tournefortia sarmentosa* | C. C. J. Culvenor (1954); H. C. Crowley şi C. C. J. Culvenor (1955) |
| p.t. 146—147,5°C<br>$[\alpha]_D$—23,8° | *Heliotropium supinum, europaeum, Tournefortia sarmentosa* | G. P. Menşikov şi E. L. Gurevici (1949); C. C. J. Culvenor (1954); H. C. Crowley şi C. C. J. Culvenor (1955, 1956) |
| p.t. 95—97°C<br>$[\alpha]_D$—7° (etanol) | *Macrotomia echioides* | G. P. Menşikov şi M. F. Petrova (1952) |
| p.t. 137,5°C<br>(clorhidrat) | *Heliotropium strigosum* | A. R. Mattocks (1964) |

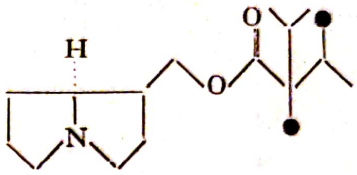
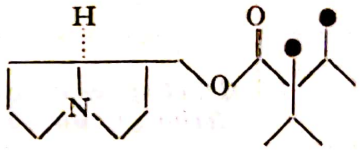
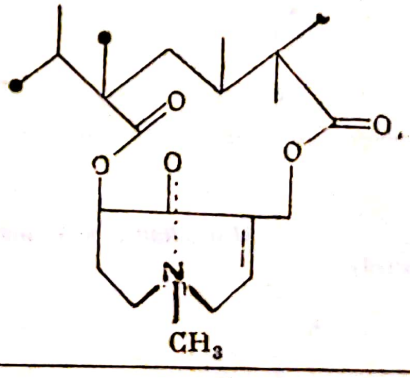
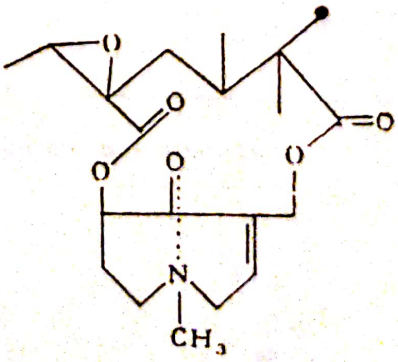
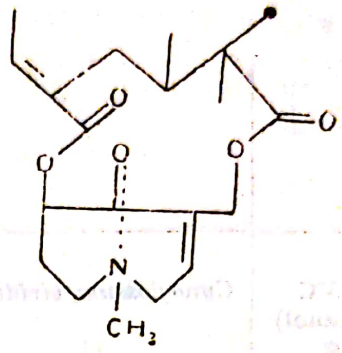
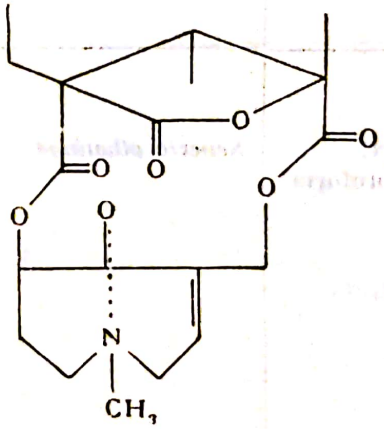
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Trachelantamină | $C_{15}H_{27}O_4N$  |
| Viridiflorină | $C_{15}H_{27}O_4N$  |
| *Tipul otoseninei*<br>Onetină | $C_{19}H_{29}O_8N$  |
| Otosenină (Tomentosină) | $C_{19}H_{27}O_7N$  |

*Tabela 70 (continuare)*

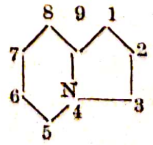
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 91—92°C<br>$[\alpha]_D$—18,14° | *Trachelanthus korolkovii* | G. P. Menşikov şi G. M. Borodina (1941, 1945) |
| p.t. 102,5—103,5°C<br>$[\alpha]_D$—11,73° (etanol) | *Cynoglossum viridiflorum* | G. P. Menşikov (1946); R. Adams şi W. Herz (1950) |
| p.t. 192—193°C<br>$[\alpha]_D$+73° (cloroform) | *Senecio othonnae* | A. V. Danilova şi colab. (1962); J. A. Wunderlich (1962) |
| p.t. 232°C<br>$[\alpha]_D$+14° (cloroform) | *Senecio othonnae, renardi, tomentosus* | E. S. Jdanovici şi G. P. Menşikov (1941); A. V. Danilova şi R. A. Konovalova (1950); J. A. Wunderlich (1962) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Renardină | $C_{19}H_{27}O_6N$  |
| Retusamină | $C_{19}H_{25}O_7N$  |

## ALCALOIZI CU NUCLEU INDOLIZIDINIC

Indolizidina este un biciclu la formarea căruia participă pirolidina și piperidina ce își pun în comun atomul de azot.



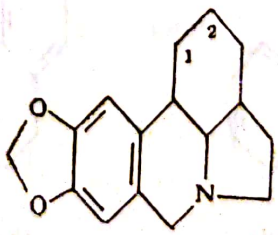
Indolizidină

Indolizina sau derivații ei substituiți nu au fost găsiți în natură. Există însă numeroși alcaloizi care au la bază un sistem policiclic în care se găsește indolizina sub forma hidrogenată.

*Tabela 70 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 192—193°C<br>$[\alpha]_D$ −2° (cloroform) | *Senecio renardi*, *Nardosmia laevigata* | A. V. Danilova și R. A. Konovalova (1950); P. S. Massagetov și A. D. Kuzovkov (1953); J. A. Wunderlich (1962) |
| p.t. 174°C<br>$[\alpha]_D$ +13° (etanol) | *Crotalaria retusa* | C. C. J. Culvenor și L. W. Smith (1957); J. A. Wunderlich (1962) |

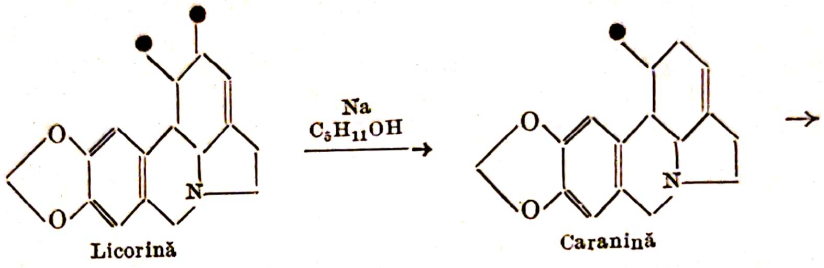
**Tipul licoranului.** Licoranul reprezintă scheletul de bază a numeroși alcaloizi răspîndiți în *Amaryllidaceae*.

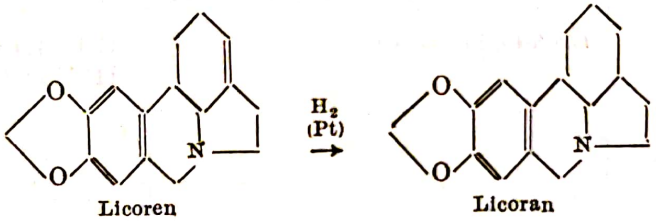



Licoran

Alcaloizii de acest tip, fără excepție, poartă în poziția 1 o grupare hidroxilică.

**Licorina** a fost izolată din *Lycoris radiata* de către K. Morishima (1897). Înainte însă, A. W. Gerrard (1877) obţinuse din bulbii de *Narcissus pseudonarcissus*, narcisina, care s-a dovedit ulterior a fi identică cu licorina. Mai tîrziu ea a fost găsită în foarte numeroase alte plante. Este o substanţă insolubilă în apă şi greu solubilă în eter. Din etanol cristalizează în prisme. Prin reducere cu sodiu în alcool amilic pierde treptat cele două grupări hidroxilice trecînd în prima fază în **caranină** — şi ea un alcaloid din această grupă — apoi în **licoren.** La hidrogenarea catalitică a licorenului se obţine scheletul de bază, licoranul (H. M. Fales şi W. C. Wildman, 1958)

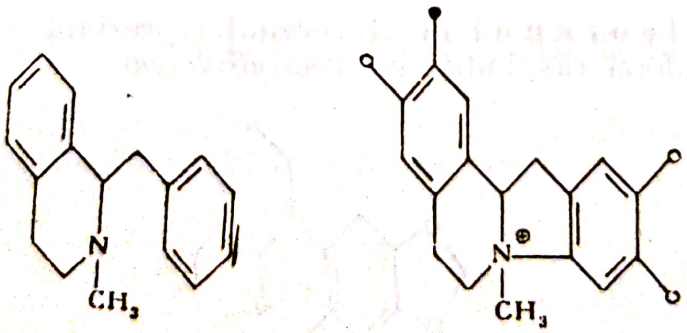



Din *Crinum moorei* s-a izolat acetil-derivatul în poziţia 1 al licorinei, iar din *Hippeastrum aulicum*, **aulamina,** care este $O^2$-acetil-licorina.

Diacetil-derivatul dihidrolicorinei este de asemenea cunoscut. El poartă numele de **nartazină.**

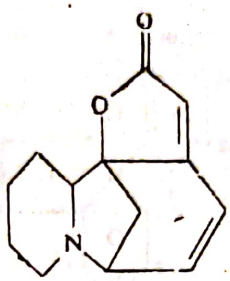
**Tipul criptaustolinei.** Din *Cryptocarya bowiei* s-au izolat două baze cuaternare, **criptaustolina** şi **criptovolina,** avînd la bază un nucleu dibenzochinolizidinic. Este posibil ca în plante ei să ia naştere dintr-un derivat 1-benzil-tetrahidro-chinolinic (C. Schöpf şi K. Thierfelder, 1932)




1-Benzil-N-metil-tetrahidrochinolină — Criptaustolină

**Tipul securininei.** V. I. Muraveva şi A. I. Bankovski, (1956) au pus în evidenţă pentru prima dată **securinina** în *Securinega suffructicosa.*

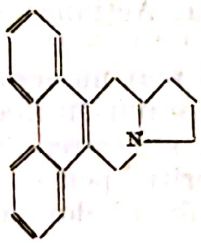
Structura ei a fost determinată abia în ultima vreme, cînd s-au putut face şi precizări asupra configuraţiei moleculei (S. Saito şi colab., 1962).



Securinină

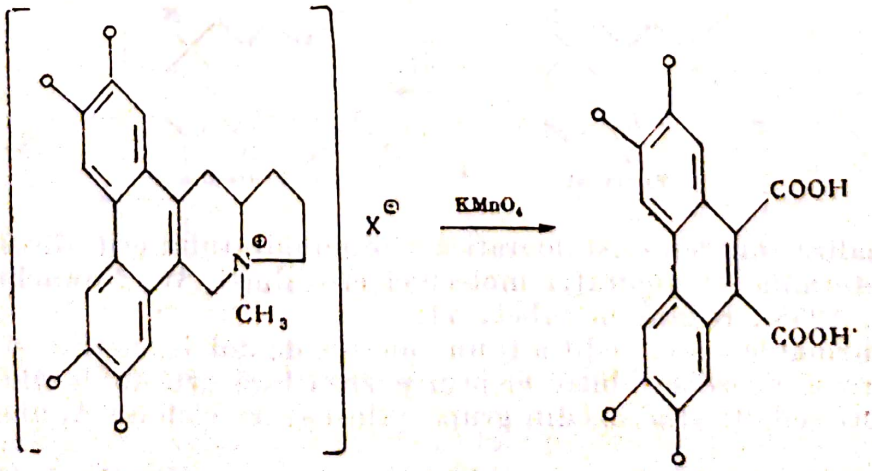
Are o acţiune fiziologică asemănătoare strichninei. **Virosecurinina** este foarte probabil un stereoizomer al securininei.

**Tipul tiloforinei.** Aceşti alcaloizi sînt derivaţi ai fenantroindolizidinei şi sînt răspîndiţi în unele specii de *Thylofora*. **Tiloforina** şi **tiloforinina** se găsesc în *Tylophora asthmatica*. Mai nou din *Tylophora crebriflora* s-a extras **tilocrebrina** (E. Gellert şi colab., 1962).



Fenantroindolizidină

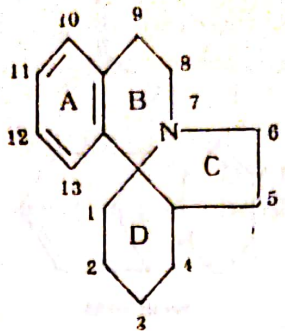
Tiloforina cristalizează din benzen reţinînd o moleculă de solvent. Sub această formă are p.t. 284—285 °C. Prin oxidarea metosării tiloforinei cu permanganat de potasiu restul indolizidinic este îndepărtat cu formarea acidului 2, 3, 6, 7-tetrametoxi-fenantren-dicarboxilic




Metosarea tiloforinei

Acid 2, 3, 6, 7-tetrametoxi-fenantren-dicarboxilic

**Tipul eritrinanului.** Eritrinanul este un tetraciclu la formarea căruia participă şi indolizidina.




Eritrinan

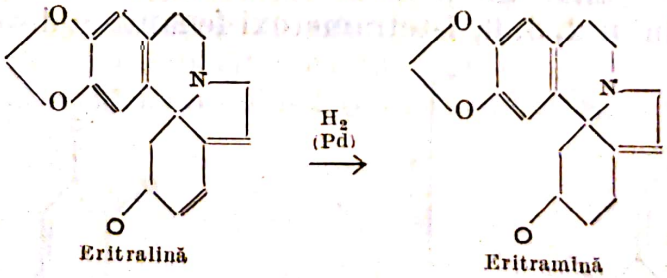
Cu o singură excepţie, **dihidro-erisoidina,** care se găseşte în *Cocculus laurifolius*, ceilalţi alcaloizi de acest tip au fost identificaţi în diferite specii de *Erythrina.*

Ei se împart în două grupe : alcaloizii liberi şi combinaţi.

Majoritatea alcaloizilor din *Erythrina* au o acţiune fiziologică asemănătoare alcaloizilor din curara. Acţiunea cea mai puternică o manifestă alcaloizii combinaţi.

**Alcaloizi liberi.** Sînt cei mai numeroşi. Unii dintre ei se găsesc ca atare în plante, alţii probabil se pun în libertate din combinaţii în timpul operaţiilor ce se efectuează la separarea lor. Pentru a se face distincţie între ei se foloseşte prefixul „eritr" pentru a denumi alcaloizii ce se găsesc liberi şi „eriso" pentru denumirea celor „eliberaţi" în timpul prelucrării materialului vegetal.

**Eritralina** este o bază terţiară care conţine o grupare metoxi şi una metilen-dioxi. Prin hidrogenare catalitică selectivă se transformă în **eritramină**, un alt alcaloid de tip eritrinanic




Eritralină Eritramină

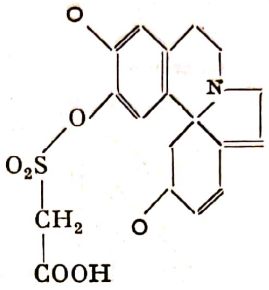
Analiza röntgen-cristalografică a bromhidratului eritralinei a permis să se determine configuraţia moleculei eritralinei (W. Nowacki şi G. F. Bonsma, 1958), redată în tabela 71.

**Eritroidina** s-a dovedit a fi un amestec de doi izomeri α- şi β-**eritroidina,** care se deosebesc între ei prin poziţia legăturii duble din ciclul A, iar de toţi ceilalţi alcaloizi din grupă prin natura ciclului A, aici un ciclu lactonic.

**Erisodina, erisopina** şi **erisovina** sînt componenţi ai alcaloizilor combinaţi.

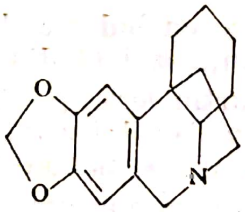
Cercetări mai noi privind configuraţia absolută a alcaloizilor din *Erythrina*, au fost întreprinse de V. Boekelheide şi G. R. Wenzinger (1964).

**Alcaloizi combinaţi.** Sînt esteri ai unora dintre alcaloizii liberi, cu acid sulfoacetic. Sînt cunoscuţi doi asemenea alcaloizi: **erisotiopina** şi **erisotiovina.** Legătura esterică apare la carbonul 12. Pentru denumirea lor se foloseşte prefixul „erisotio". Erisotiopina, care se obţine sub formă de monohidrat din etanol 95%, este esterul erisopinei, iar erisotiovina, care cristalizează din apă ca dihidrat, este esterul erisovinei.

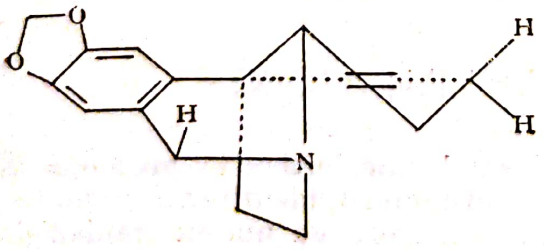


Erisotiovină

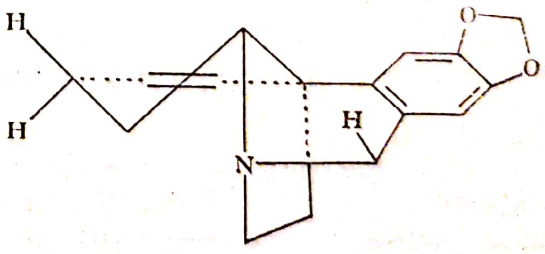
**Tipul crinanului (spirocrinanic).** Scheletul de bază al acestor alcaloizi este crinanul. El poate apărea sub două forme (+)-crinanul şi (—)-crinanul. Cercetări recente (P. W. Jeffs şi colab., 1960) au stabilit configuraţia absolută a crinanului şi derivaţilor săi.



Crinan



Schelet (+)-crinanic

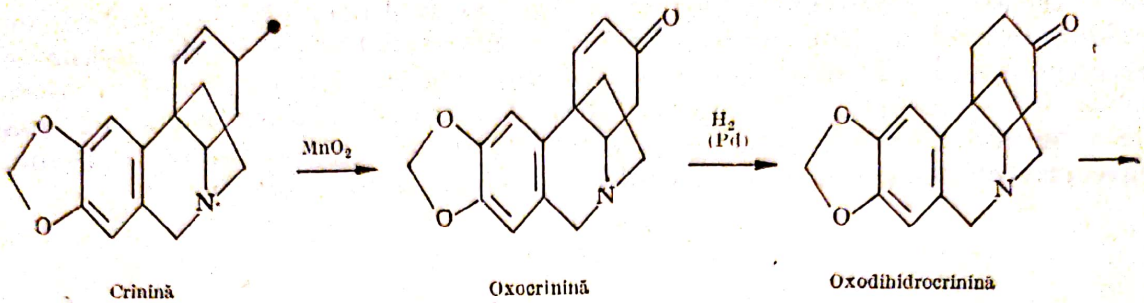


Schelet (—)-crinanic

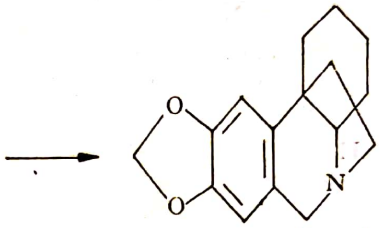
Numeroşi reprezentanţi se găsesc în diferite specii de *Haemanthus* şi *Buphane.*

**Crinina** (**(—)-crinidina**) a fost izolată pentru prima dată din *Crinum moorei.* Este o bază terţiară care conţine o grupare hidroxilică liberă. Prin oxidare cu $MnO_2$, hidrogenare catalitică şi final reacţia Kishner-

Wolff se ajunge la crinan. În fazele intermediare apar oxocrinina şi oxodihidrocrinina, substanţe ce nu se găsesc în natură




Crinină Oxocrinină Oxodihidrocrinină



Crinan

În felul acesta s-au putut aduce precizări privind structura crininei (W. C. Wildman, 1956, 1958).

Oxocrinina, prin reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu trece în **epicrinină**, identică cu substanţa izolată din *Nerine bowdeni*.

Dintre alcaloizii care aparţin seriei (+)-crinanului fac parte **hemantidina, crinamina** şi **hemultina,** iar din seria (—)-crinanului, **povelanul, povelina, bufanidrina** etc. (P. W. Jeffs şi colab., 1960).

În continuare, tabela 71 prezintă cîteva completări ce se referă la alcaloizii cu nucleu indolizidinic.

## ALCALOIZI CU NUCLEU IMIDAZOLIC

Caracteristică pentru această clasă de alcaloizi este prezenţa în moleculă a nucleului imidazolic. În afara **histaminei,** identificată în numeroase plante, şi a **N.N-dimetilhistaminei,** alcaloizi cu nucleu imidazolic se găsesc în diferite specii de *Pilocarpus*.

Imidazol

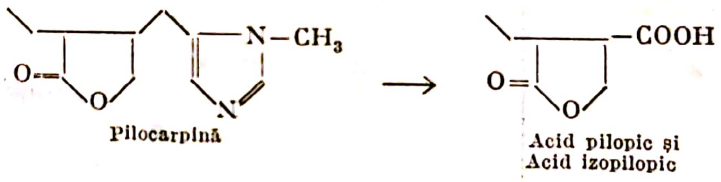
Cantitatea totală de alcaloizi găsită în cîteva din speciile cercetate (Paul şi Cownley, 1896) este dată mai jos :

| | | |
|---|---|---|
| *Pilocarpus* | *microphyllus* | 0,84%, |
| ,, | *jaborandi* | 0,72%, |
| ,, | *trachylophus* | 0,40%, |
| ,, | *spicatus* | 0,16%. |

Bazele sînt localizate mai ales în părţile sărace în clorofilă a frunzelor (O. Tunmann şi R. Jenzer, 1908—1909).

Pentru obţinerea lor se porneşte de la frunze în care cantitatea totală de baze nu depăşeşte 1%. Dintre alcaloizii izolaţi cel mai important este pilocarpina.

Cea mai bună sursă de **pilocarpină** o constituie frunzele de *Pilocarpus pennatifolius*, care conţin circa 0,4%. De obicei se izolează sub forma unui ulei, deoarece cristalizează greu. Se dizolvă în apă, etanol şi cloroform. În benzen şi eter este puţin solubilă. Sub acţiunea bazelor sau a acizilor suferă o izomerizare, trecînd în izopilocarpină. O izomerizare parţială are loc şi în decursul distilării. Prin oxidarea pilocarpinei iau naştere între altele acizii pilopic şi izopilopic. Reacţia a servit la stabilirea structurii.




Pilocarpină — Acid pilopic şi Acid izopilopic

Structura definitivă a fost stabilită de N. A. şi V. A. Preobrajenski (1935), care i-au făcut şi sinteza (1936).

Fiind un antagonist al atropinei (accentuarea secreţiilor glandulare), este utilizată în medicină (oftalmologie).

**Izopilocarpina** însoţeşte pilocarpina în *Pilocarpus pennatifolius*, *P. jaborandi* şi *P. microphyllus*. Pentru separarea lor se foloseşte diferenţa de solubilitate a nitraţilor în etanol. Se dizolvă uşor în apă şi solvenţi organici. Aşa cum au arătat lucrările lui W. Langenbeck (1924), pilocarpina şi izopilocarpina sînt izomeri cis-trans. Izopilocarpina, forma mai stabilă, este forma trans.

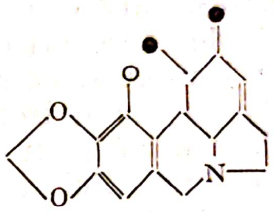
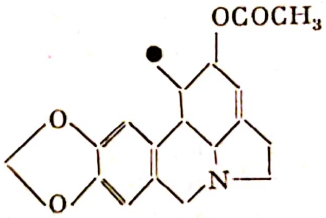
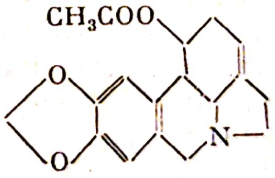
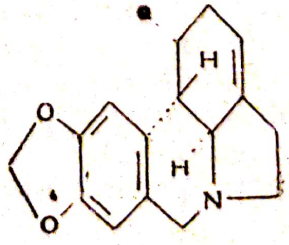
**Pilocarpidina**, un ulei vîscos, are aceeaşi structură ca şi pilocarpina, însă îi lipseşte metilul de la azot.

Din *Pilocarpus microphyllus* a fost izolat încă de F. L. Pyman (1913) un alcaloid cunoscut sub numele de **pilozină**. Mult mai tîrziu din aceeaşi plantă s-a izolat un izomer al pilosinei. În urma studiului structurii celor doi alcaloizi, s-a arătat că pilozina izolată de Pyman are o configuraţie asemănătoare izopilocarpinei. De aceea s-a propus pentru ea denumirea de **izopilozină**, iar pentru izomerul ei numele de pilozină (pilozina lui Voigtländer) (H. W. Voigtländer şi W. Rosenberg, 1959).

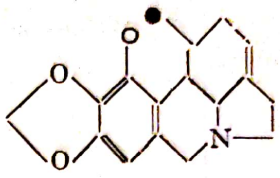
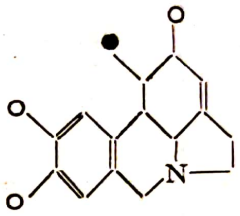
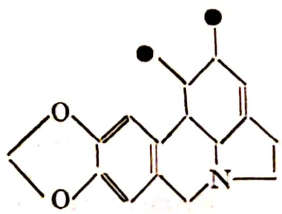
Alte indicaţii privind alcaloizii cu nucleu imidazolic sînt date în tabela 72.

*Tabela*

**Alcaloizi cu nucleu**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul licoranic* | |
| $O^1$-Acetil-licorină | $C_{18}H_{19}O_5N$<br>vezi licorina |
| Amarilidină | $C_{17}H_{19}O_5N$<br>  |
| Aulamină<br>($O^2$-Acetil-licorină | $C_{18}H_{19}O_5N$<br>  |
| Belamarină<br>(Acetil-caranină) | $C_{18}H_{19}O_4N$<br>  |
| Caranină | $C_{16}H_{17}O_3N$<br>  |

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 220—221 °C<br>$[\alpha]_D$—96° (cloroform) | *Crinum moorei, Nerine bowdeni* | R. E. Lyle şi colab. (1960) |
| p.t. 204 °C<br>$[\alpha]_D$+64° (cloroform) | *Amaryllis belladonna* | H. G. Boit şi H. Ehmke (1956); H. G. Boit şi W. Dőpke (1959) |
| p.t. 230—231 °C<br>$[\alpha]_D$—40° (cloroform) | *Hippeastrum aulicum* | H. G. Boit şi W. Dőpke (1960) |
| p.t. 184—185 °C<br>$[\alpha]_D$—177° (cloroform) | *Amaryllis belladonna, Ammocharis caranica, Nerine bowdeni* | K. Fragner (1891); L. H. Mason şi colab. (1955); H. G. Boit. şi W. Dőpke (1960) |
| p.t. 178—180 °C<br>$[\alpha]_D$—197° (cloroform) | *Ammaryllis belladonna, parkeri, Ammocharis caranica, Brunsdonna tubergenii, Crinum defixum, laurentii, powellii, Hymenocallis festalis, harrisiana, Narcissus incomparabilis, Nerine falcata* şi alte specii de *Nerine* | L. H. Mason şi colab. (1955); E. W. Warnhoff şi W. C. Wildman (1957); H. G. Boit şi W. Dőpke (1958, 1959, 1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Falcatină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| Galantină | $C_{18}H_{23}O_4N$  |
| Licorină (Narcisină, Galantidină) | $C_{16}H_{17}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 127—128 °C<br>$[\alpha]_D$—198° (cloroform) | *Nerina falcata, laticoma* | W. C. Wildman şi C. I. Kaufman (1955) |
| p.t. 162—164 °C<br>$[\alpha]_D$—85° (cloroform) | *Galanthus woronowii, Amaryllis belladonna, Brunsdonna tubergenii, Crinum defixum* şi alte specii de *Crinum, Eustephia yuyuensis, Hippeastrum aulicum, Hymenocallis amancaes* şi alte specii de *Hymenocallis, Narcisus poeticus* şi alte specii de *Narcisus, Nerine flexuosa, bowdeni, Zephyranthes carinata, citrina* | N. F. Proskurnina şi L. Ia. Areskina (1947); H. M. Falles şi W. C. Wildman (1956); H. G. Boit şi W. Dőpke (1956, 1958, 1960) |
| p.t. 280—281 °C<br>$[\alpha]_D$—129° (etanol) | *Lycoris radiata* şi alte specii de *Lycoris, Amaryllis belladonna, parkeri, Ammocharis coranica, Brunsdonna tubergenii, Brunsvigia cooperi, Buphane disticha, fischeri, Calostemma purpureum, Cheidantus fragrans, Clivia elisabetae, miniata, Cooperia drumondii, pedunculata, Crinium defixum* şi alte specii de *Crinium, Cyrtamthus pallidus, Elisena longipetala, Eucharia grandiflora, Eurycles amboinensis, Eustephia yuyuensis, Galanthus nivalis* şi alte specii de *Galanthus, Haemanthus coccineus, katherinae, Hippeastrum bifidum* şi alte specii de *Hippeastrum, Hymenocallis calathina* şi alte specii de *Hymenocallis, Leucojum autumnale* şi alte specii de *Leucojum, Narcissus poeticus* şi alte specii de *Narcissus, Pancratium maritimum, illyricum, Sternbergia fischeriana, lutea, Ungernia fergánica* şi alte specii de *Ungernia, Urceolina miniata, Vallota purpurea, Zephyranthes candida* şi alte specii de *Zephyranthes* | A. W. Gerrard (1877); K. Morishima (1897); K. Gorter (1919—1920); N. K. Iurasewskii (1938); S. Ishiwata (1938); A. Greathouse şi N. E. Rigler (1941); N. F. Proskurnina (1953); L. Ivanova (1958); H. G. Boit şi W. Dőpke (1958, 1959, 1960) |

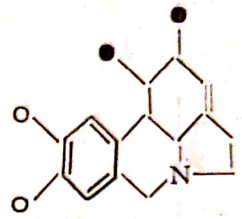
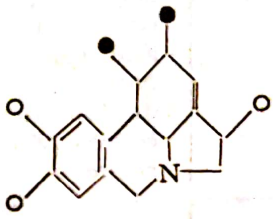
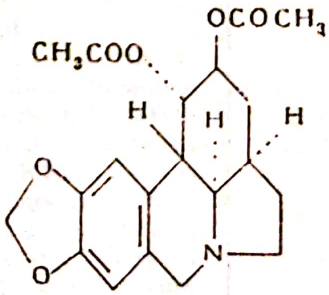
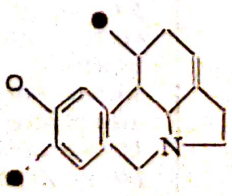
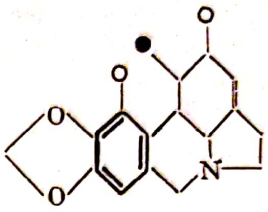
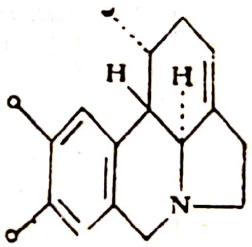
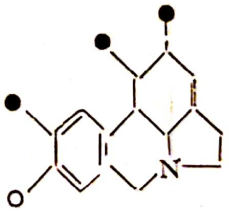
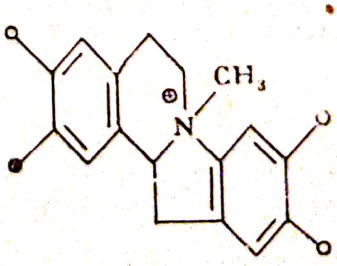
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Metil-pseudolicorină | $C_{17}H_{21}O_4N$  |
| Narcisidină | $C_{18}H_{23}O_5N$  |
| Nartazină (Diacetil-dihidro-licorină) | $C_{20}H_{23}O_6N$  |
| Norpluviină | $C_{16}H_{19}O_3N$  |

*Tabela 71 (continuare)*

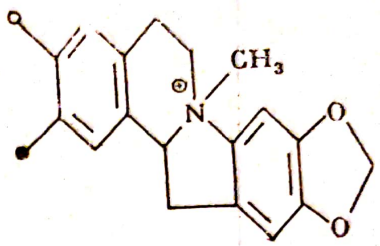
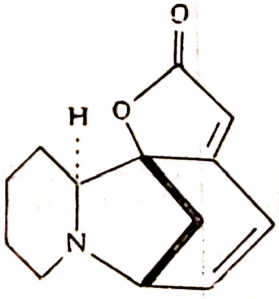
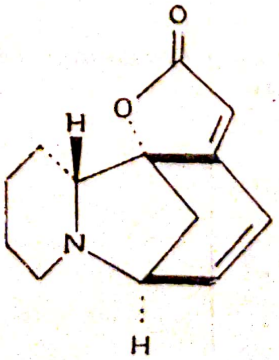
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 228—233°C<br>$[\alpha]_D$ —40° (dimetil-formamidă) | *Narcissus pseudonarcissus, Amaryllis parkeri, Crinum powellii, Nerine bowdeni, Sternbergia fischeriana* | H. M. Fales și colab. (1956); H. G. Boit și W. Döpke (1959, 1960) |
| p.t. 218—219°C<br>$[\alpha]_D$ —32° (cloroform) | *Narcissus poeticus* și alte specii de *Narcissus, Crinum powellii, Hippeastrum aulicum* și alte specii de *Hippeastrum, Hymenocallis amancaes* și alte specii de *Hymenocallis, Nerine masonorum, undulata, Zephyranthes-Hybr. „Ajax"* | H. G. Boit și W. Döpke (1956, 1958, 1960) |
| p.t. 185—186°C<br>$[\alpha]_D$ —120° (cloroform) | *Narcissus tazetta, Galanthus nivalis* | H. G. Boit și W. Döpke (1956, 1960) |
| p.t. 274—275°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$ —160° (metanol) | *Lycoris radiata, Narcissus incomparabilis, Hippeastrum aulicum* | S. Yyeo și N. Yanaihara (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Parcamină | $C_{18}H_{21}O_5N$  |
| Pluviină | $C_{17}H_{21}O_3N$  |
| Pseudolicorină | $C_{16}H_{19}O_4N$  |
| *Tipul criptaustolinei*<br>Criptaustolină | $C_{20}H_{24}O_4N^{\oplus}$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 251—253°C (desc.) $[\alpha]_D$—69° (cloroform) | *Amaryllis parkeri, Vallota purpurea* | H. G. Boit și W. Döpke (1959, 1960) |
| p.t. 225—227°C $[\alpha]_D$—140° (cloroform) | *Narcissus incomparabilis, pseudonarcissus, cyclamineus, tazetta, Nerine bowdeni, Lycoris radiata* | H. G. Boit și H. Ehmke (1956); H. G. Boit și colab. (1957); H. G. Boit și W. Döpke (1960) |
| p.t. 245°C $[\alpha]_D$—62° (etanol) | *Lycoris radiata, Brunsdonna tubergenii, Hippeastrum aulicum, Hymenocallis harrisiana* | H. Kondo și K. Tomimura (1927, 1929); H. Kondo și colab. (1932, 1933); S. Uyeo și N. Yanaihara (1959) |
| p.t. 214°C (iodură) $[\alpha]_D$—151° (etanol) (iodură) | *Cryptocarya bowiei* | J. Ewing și colab. (1952, 1953); G. K. Hughes și colab. (1953) |

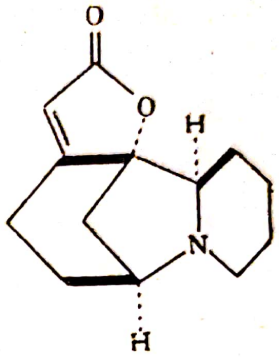
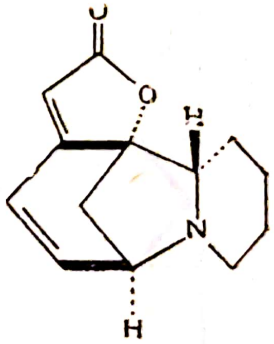
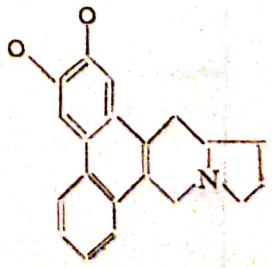
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Criptovolină | $C_{19}H_{20}O_4N^{\oplus}$  |
| *Tipul securininei*<br>Filocrisină | $C_{13}H_{15}O_2N$  |
| Securinină | $C_{13}H_{15}O_2N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 245—246°C (iodură)<br>$[\alpha]_D$—186° (etanol) (iodură) | *Cryptocarya bowiei* | J. Ewing și colab. (1952, 1953) |
| p.t. 137—138°C<br>$[\alpha]_D$—1250° (cloroform) | *Phyllantus discoides* | J. Parello și colab. (1963) |
| p.t. 142—143°C<br>$[\alpha]_D$—1 042° (etanol) | *Securinega suffructicosa* | V. I. Muraveva și A. I. Bankovskii (1956); S. Saito și colab. (1962, 1964) |

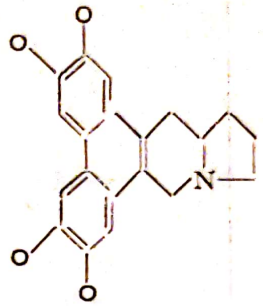
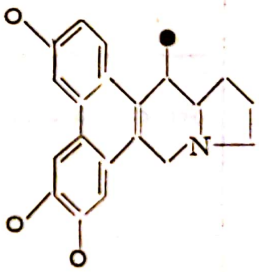
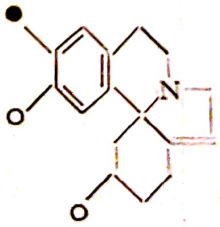
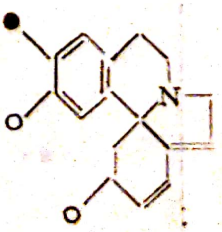
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Viroalosecurinină | $C_{13}H_{15}O_2N$  |
| Virosecurinină | $C_{13}H_{15}O_2N$  |
| *Tipul tiloforinei* | |
| Tilocrebrină | $C_{24}H_{27}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 136—138°C | *Securinega virosa* | S. Saito și colab. (1964) |
| p.t. 139—140°C<br>$[\alpha]_D$+1148°<br>(cloroform) | *Securinega virosa* | T. Nakano și colab. (1962, 1963); S. Saito și colab. (1964) |
| p.t. 218—220°C (desc.)<br>$[\alpha]_D$—45°±2°<br>(cloroform) | *Tylophora crebriflora* | E. Gellert și colab. (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Tiloforină | $C_{24}H_{27}O_4N$  |
| Tiloforinină | $C_{23}H_{25}O_4N$  |
| *Tipul eritrinanic*<br>Dihidro-erisodină | $C_{18}H_{23}O_3N$  |
| Erisodină | $C_{18}H_{21}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 273—275°C<br>$[\alpha]_D$—15,8°<br>(cloroform) | *Tylophora asthmatica* | Hooper (1891); A. Ratnagiriswaran (1935); T. R. Govindachari şi colab. (1960) |
| p.t. 248—249°C<br>$[\alpha]_D$—14° (cloroform) | *Tylophora asthmatica* | Hooper (1891); A. Ratnagiriswaran (1935); T. R. Govindachari şi colab. (1960) |
| p.t. 208—209°C<br>$[\alpha]_D$+224° (metanol) | *Cocculus laurifolius* | M. Tomita şi H. Yamaguchi (1956) |
| p.t. 204—205°C<br>$[\alpha]_D$+234° (etanol) | *Erythrina abyssinica, crista-galli, excelsa, fusca, orophila, senegalensis, velutina* şi alte specii de *Erythrina* | K. Folkers şi F. Koniuszy (1940); V. Deulofeu şi colab. (1947); V. Prelog şi colab. (1949); K. Folkers şi colab. (1951) |

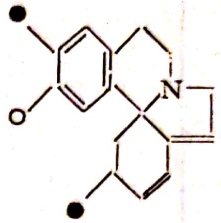
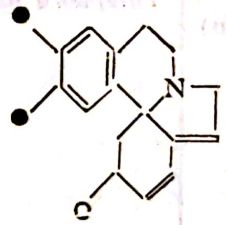
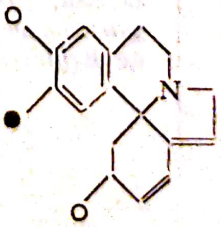
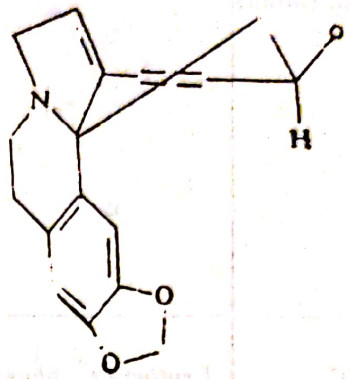
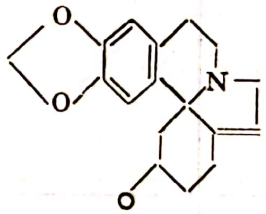
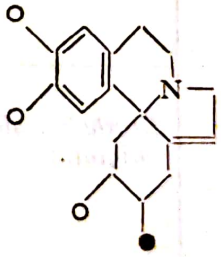
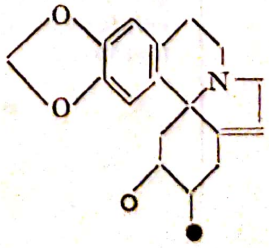
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Erisonină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Erisopină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Erisotiopină | $C_{19}H_{21}O_7NS$ v. p. 2 617 |
| Erisotiovină | $C_{20}H_{23}O_7NS$ v. p. 2 617 |
| Erisovină | $C_{18}H_{21}O_3N$  |

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 241—243°C<br>$[\alpha]_D$+272° (morfolină) | *Erythrina costaricensis* | K. Folkers și colab. (1941); M. Carmack și colab. (1951) |
| p.t. 241—242°C<br>$[\alpha]_D$+265,2° | *Erythrina abyssinica, crista-galli falcata, herbacea, macrophylla, senegalensis* și alte specii de *Erythrina* | K. Folkers și F. Koniuszy (1940); V. Deulofeu și colab. (1947); K. Folkers și colab. (1951) |
| p.t. 168—169°C<br>$[\alpha]_D$+194° (etanol) | *Erythrina glauca* | K. Folkers și colab. (1944) |
| p.t. 187°C<br>$[\alpha]_D$+208° (etanol) | *Erythrina glauca, pallida, poeppigiana* | K. Folkers și colab. (1944) |
| p.t. 179,5°C<br>$[\alpha]_D$+232—234° (etanol) | *Erythrina flabelliformis, crista — galli, excelsa, falcata, pallida, velutina* și alte specii de *Erythrina* | K. Folkers și F. Koniuszy (1940); V. Deulofeu și colab. (1947); K. Folkers și colab. (1951) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Eritralină | $C_{18}H_{19}O_3N$  |
| Eritramină | $C_{18}H_{21}O_3N$  |
| Eritratidină | $C_{19}H_{25}O_4N$  |
| Eritratină | $C_{18}H_{21}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 106—107 °C<br>$[\alpha]_D$+211,8°<br>(etanol) | *Erythrina folkersii, glauca, abyssinica, crista-galli, macrophylla, velutina* | K. Folkers şi F. Koniuszy (1940); V. Prelog şi colab. (1949); K. Folkers şi colab. (1951); W. Nowacki şi G. F. Bonsma (1958) |
| p.t. 104—105 °C<br>$[\alpha]_D$+227,6°<br>(etanol) | *Erythrina sandwicensis, crista-galli, glauca, subumbrans* | E. Folkers şi F. Koniuszy (1939); V. Deulofeu şi colab. (1947) |
| p.t. 120—121 °C<br>(hemihidrat)<br>$[\alpha]_D$+279°<br>(etanol) | *Erythrina falcata* | V. Deulofeu (1952) |
| p.t. 170—175 °C<br>(hemihidrat)<br>$[\alpha]_D$+144,9°<br>(etanol) | *Erythrina glauca, crista-galli* | E. Folkers şi F. Koniuszy (1940); V. Deulofeu şi colab. (1947) |

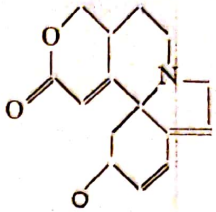
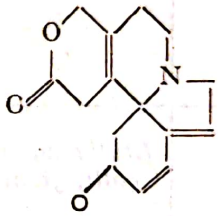
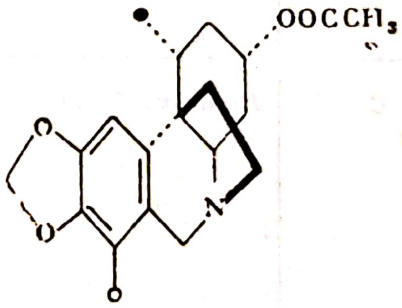
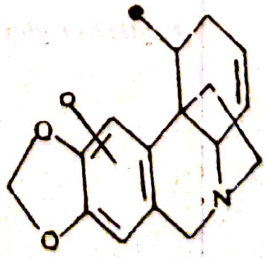
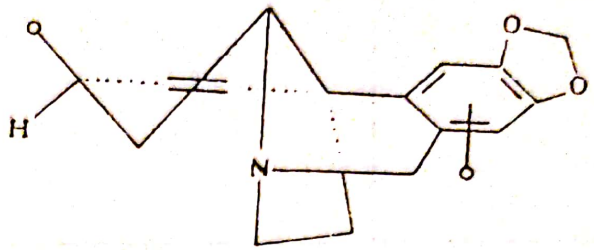
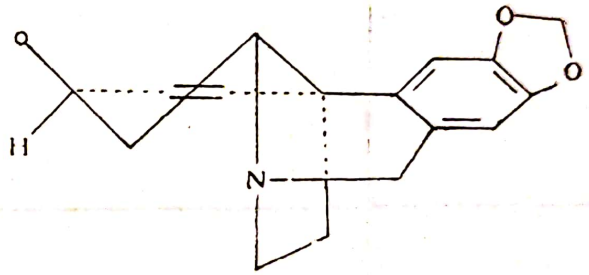
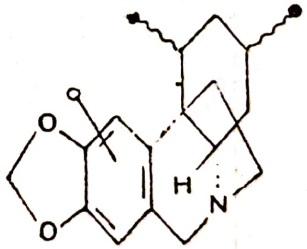
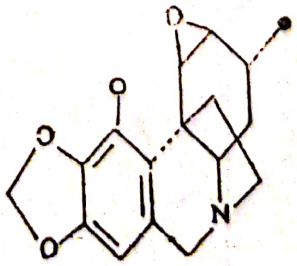
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| α-Eritroidină | $C_{16}H_{19}O_3N$  |
| β-Eritroidină | $C_{16}H_{19}O_3N$  |
| *Tipul crinanului*<br>Acetil-nerbovdină | $C_{19}H_{23}O_6N$  |
| Bufanamină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 58—60 °C<br>$[\alpha]_D$ +136° | *Erythrina americana, berteroana, costaricensis, thollontana* | K. Folkers şi R. T. Major (1937, 1945); M. Lapière (1949); F. Koniuszy şi K. Folkers (1950); V. Bockelheide şi G. C. Morrison (1958) |
| p.t. 98,5°—99,5 °C<br>$[\alpha]_D$ +88,8° | vezi α-Eritroidina | vezi α-Eritroidina |
| p.t. 207—209 °C<br>$[\alpha]_D$ —116°<br>(cloroform) | *Buphane disticha, Nerine crispa* | H. Hauth şi D. Stauffacher (1961, 1963); W. Döpke (1962) |
| p.t. 184—186 °C<br>$[\alpha]_D$ —205°<br>(etanol) | *Buphane fischeri, disticha, Nerine undulata, flexuosa, Crinum laurentii* | J. Renz şi colab. (1955); H. G. Boit şi W. Döpke (1959) |

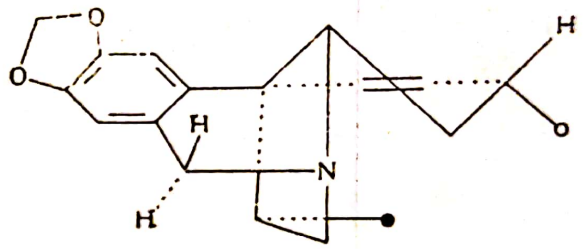
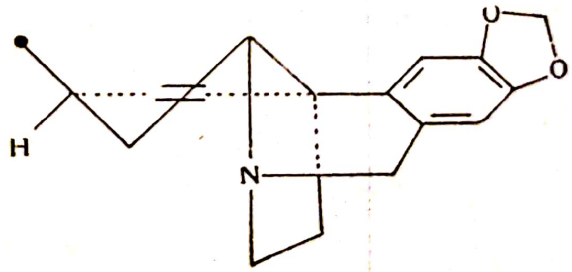
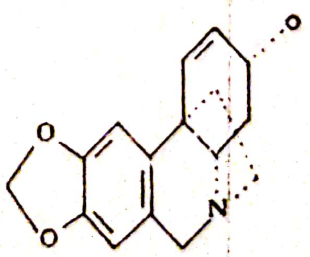
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Bufanidrină (Distichină) | $C_{18}H_{21}O_4N$  |
| Bufanisină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |
| Bufanitină (Hemantidină cristalină) | $C_{17}H_{21}O_5N$  |
| Crinalbină ((+)-Crinamidină) | $C_{17}H_{19}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare).*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 88—89 °C<br>$[\alpha]_D$+0,8° (etanol) | *Buphane fischeri, disticha,* o specie neidentificată de *Brunsvigia, Nerine bowdeni* | J. Renz şi colab. (1955); W. C. Wildman (1957); P. W. Jeffs şi colab. (1960); H. G. Boit şi W. Döpke (1960) |
| p.t. 122—124 °C<br>$[\alpha]_D$—26° (etanol) | *Buphane fischeri, Nerine bowdeni* | J. Renz şi colab. (1955); R. E. Lyle şi colab. (1960); P. W. Jeffs şi colab. (1960) |
| p.t. 240 °C<br>$[\alpha]_D$—102° (cloroform) | *Buphane disticha* | Fr. Tutin (1910); A. Goosen şi F. L. Warren (1957, 1960) |
| p.t. 235°C<br>$[\alpha]_D$+24° (cloroform) | *Crinum powellii* | H. G. Boit şi W. Döpke (1960) |

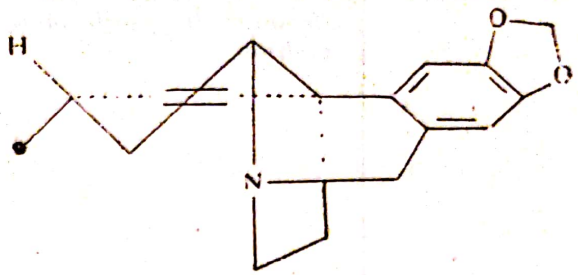
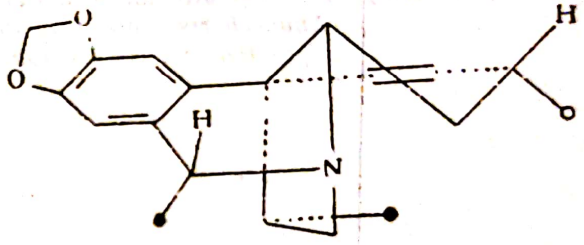
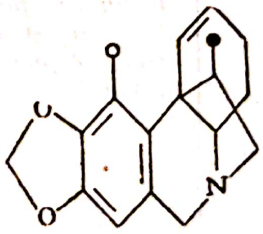
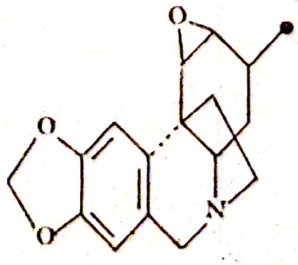
Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (—)-Crinamidină | $C_{17}H_{19}O_5N$ |
| Crinamină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| Crinină ((—)-Crinidină) | $C_{16}H_{17}O_3N$  |
| (+)-Epibufanisină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 232—233 °C<br>$[\alpha]_D$—24° (cloroform) | *Crinum moorei, powellii, Nerine bowdeni, corusca, undulata, flexuosa, Hippeastrum brachyandrum* | H. G. Boit (1954); H. M. Fales și W. C. Wildman (1960) |
| p.t. 195 °C<br>$[\alpha]_D$+157° (cloroform) | *Crinum asiaticum, defixum, laurentii* și alte specii de *Crinum, Ammocharis coranica, Brunsvigia cooperi, Nerine bowdeni* | K. Tanaka (1937); L. H. Mason și colab. (1955); H. G. Boit și colab. (1957); H. M. Fales și W. C. Wildman (1959); P. W. Jeffs și colab. (1960) |
| p.t. 209—210 °C<br>$[\alpha]_D$—38°...—10° (cloroform) | *Crinum powellii* și alte specii de *Crinum, Buphane fischeri, Calostemma purpureum, Nerine bowdeni* și alte specii de *Nerine, Zephyranthes — Hybr. „Ajax"* | H. G. Boit (1954); L. H. Mason și colab. (1955); W. C. Wildman (1957); H. G. Boit și W. Döpke (1958, 1960) P. W. Jeffs și colab. (1960) |
| p.t. 123—125°C<br>$[\alpha]_D$+141° (cloroform) | *Ammocharis coranica* | H. Hauth și D. Stauffacher (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (+)-Epicrinină | $C_{16}H_{17}O_3N$  |
| Epihemantidină (Hidroxi-crinamină) | $C_{17}H_{19}O_5N$  |
| Fiancină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| Flexinină | $C_{16}H_{17}O_4N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 209—210°C<br>$[\alpha]_D$+136° (cloroform) | *Nerine bowdeni* | P. W. Jeffs şi colab. (1960) |
| p.t. 211°C<br>$[\alpha]_D$+44° (cloroform) | *Haemanthus natalensis, Crinum erubescens, fimbriatulum, powellii, zeylandicum* | H. M. Fales şi colab. (1959);<br>J. Goosen şi colab. (1960);<br>P. W. Jeffs şi colab. (1960) |
| p.t. 239—241°C<br>$[\alpha]_D$+75° (cloroform) | *Narcissus tazetta, pseudonarcissus, Hippeastrum aulicum* | H. G. Boit şi W. Döpke (1956, 1960) |
| p.t. 221—222°C<br>$[\alpha]_D$—14°<br>(cloroform) | *Nerine flexuosa, undulata* | H. G. Boit şi H. Ehmke (1956) |

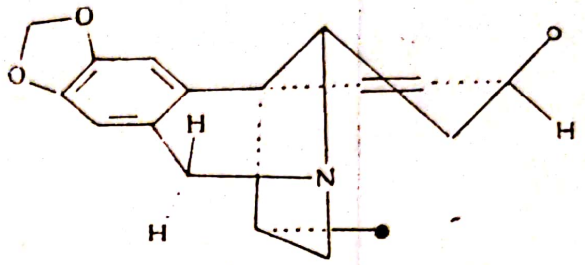
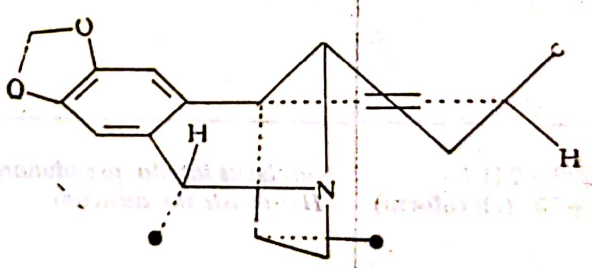
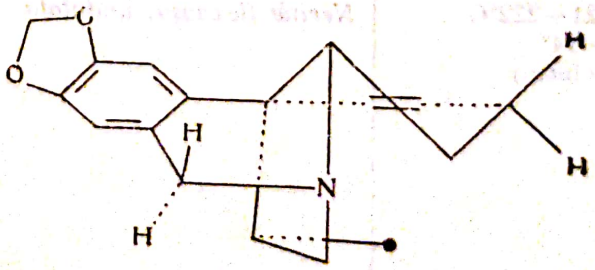
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hemantamină (Natalensină) | $C_{17}H_{19}O_4N$  |
| Hemantidină (Pancratină) | $C_{17}H_{19}O_5N$  |
| Hemultină | $C_{16}H_{17}O_3N$  |

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 200—201°C<br>$[\alpha]_D$ +33° (cloroform) | *Haemanthus-Hybr.* „King Albert" şi alte specii de *Haemanthus*, *Hippeastrum vitatum* şi alte specii de *Hippeastrum*, *Hymenocallis speciosa* şi alte specii de *Hymenocallis*, *Leucojum aestivum*, *Narcissus incomparabilis* şi alte specii de *Narcissus*, *Nerine bowdeni* şi alte specii de *Nerine*, *Sprekelia formosissima*, *Sternbergia lutea*, *Urceolina miniata*, *Vallota purpurea*, *Zephyranthes andersonii* şi alte specii de *Zephyranthes* | H. G. Boit (1954, 1956); H. G. Boit şi W. Döpke (1958, 1960); H. M. Fales şi W. C. Wildman (1960); P. W. Jeffs şi colab. (1960) |
| p.t. 189—190°C<br>(hemihidrat)<br>$[\alpha]_D$ —41° (cloroform) | *Haemanthus-hybr.* „King Albert", *multiflorus*, *puniceus*, *Lycoris incarnata*, *radiata*, *Narcissus cyclamineus*, *Pancratium maritimum*, *Hymenocallis harrisiana*, *Sprekelia formosissima*, *Vallota purpurea* | H. G. Boit (1954, 1956); N. F. Proskurnina (1955); H. G. Boit şi colab. (1957); P. W. Jeffs şi colab. (1960) |
| p.t. 174—175°C<br>$[\alpha]_D$ +147° (cloroform) | *Haemanthus multiflorus*, *katherinae*, *Amaryllis parkeri*, *Crinum powellii*, *Lycoris albiflora* | H. G. Boit şi W. Döpke (1958, 1959, 1960); P. W. Jeffs şi colab. (1960) |

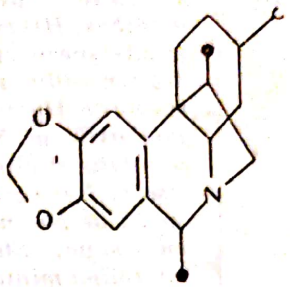
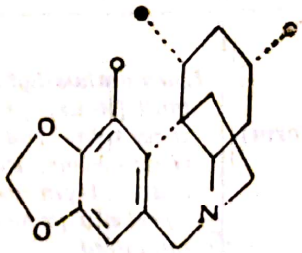
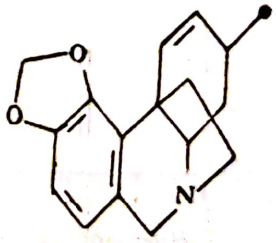
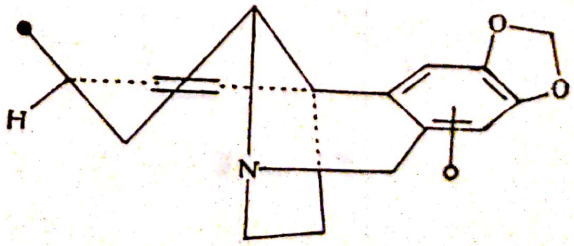
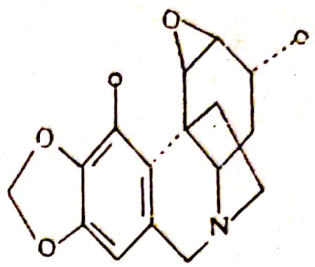
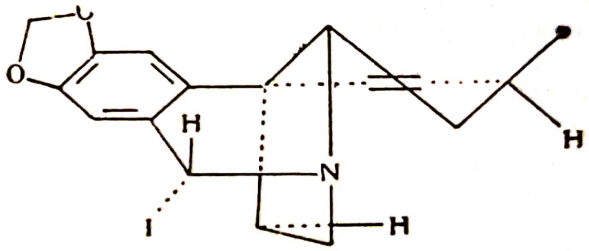
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hipavină (Dihidro-hemantidină) | $C_{17}H_{21}O_5N$  |
| Nerbovdină | $C_{17}H_{21}O_5N$  |
| Povelamină | $C_{16}H_{17}O_3N$  |
| Povelină | $C_{17}H_{19}O_4N$  |

*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 203°C | *Hippeastrum -Hybr.* „Queen of the Whites" | H. G. Boit și W. Döpke (1960) |
| p.t. 244—245°C (desc.) (din etanol) $[\alpha]_D$—108,8° (cloroform) | *Nerine bowdeni* | R. E. Lyle și colab. (1960); W. C. Wildman și colab. (1960); H. M. Fales și W. C. Wildman (1961) |
| p.t. 198—200°C $[\alpha]_D$—49° (cloroform) | *Crinum powellii, Nerine flexuosa* | H. G. Boit și W. Döpke (1959, 1960) |
| p.t. 200—201°C | *Crinum powellii, moorei, Calostemma purpureum, Hippeastrum -Hybr.* „Salmon Joy", *Nerine flexuosa* | H. G. Boit și H. Ehmke (1955); W. C. Wildman (1957); H. G. Boit și W. Döpke (1960); P. W. Jeffs și colab. (1960) |



Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Undulatină | $C_{18}H_{21}O_5N$  |
| Vitatină [(+)-Crinidină] | $C_{16}H_{17}O_3N$  |

*Tabela*

**Alcaloizi cu**

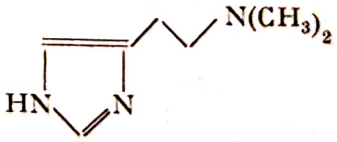
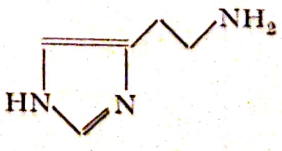
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| N,N-Dimetil-histamină | $C_7H_{13}N_3$  |
| Histamină | $C_5H_9N_2$  |

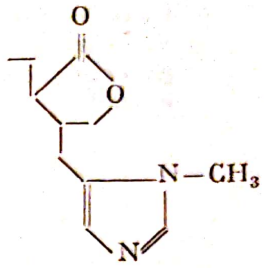
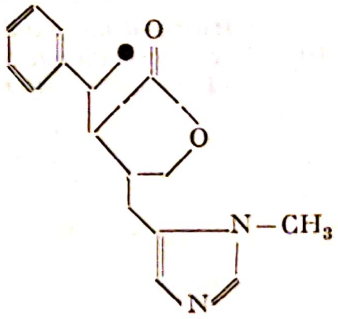
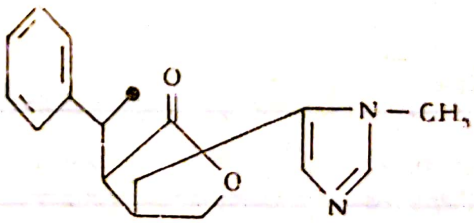
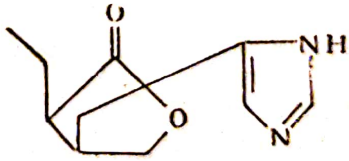
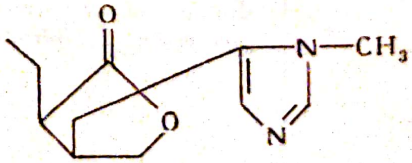
*Tabela 71 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 151—152°C<br>$[\alpha]_D$31° — ... —7°<br>(cloroform) | *Nerine undulata, bowdeni, flexuosa* şi un hibrid de *Amaryllis belladonna, Crinum powelli, yemense, Hippeastrum brachyandrum* | H. G. Boit (1956); H. G. Boit şi H. Ehmke (1956, 1957); E. H. Warnhoff şi W. C. Wildman (1958, 1960) |
| p.t. 207—208°C<br>$[\alpha]_D$+38° ... +10°<br>(cloroform) | *Hippeastrum vittatum, Hymenocallis calathina, Nerine corusca, Pancratium illyricum* | H. G. Boit (1956); H. G. Boit şi W. Döpke (1958); P. W. Jeffs şi colab. (1960) |

*72*

**nucleu imidazolic**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 182—184°C<br>(diclorhidrat) | *Casimiroa edulis, Coprinus comatus, Spinacia oleracea* | R. T. Major şi F. Dürsch (1958); W. Appel şi E. Werle (1959) |
| p.t. 83—86°C | *Secale cornutum, Urtica urens, dioica, Lolium perenne, Dactylis glomerate, Trifolium repens* etc. | G. Barger şi H. H. Dale (1910); F. Kutscher şi D. Ackermann (1933); N. Emmelin şi W. Feldberg (1948); E. Werle şi A. Raub (1948); H. D. Fowler (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izopilocarpină | $C_{11}H_{16}O_2N_2$  |
| Izopilozină (Carpinină, Pilozină) | $C_{16}H_{18}O_3N_2$  |
| Pilozină (Pilozina lui Voigtländer) | $C_{16}H_{18}O_3N_2$  |
| Pilocarpidină | $C_{10}H_{14}O_2N_2$  |
| Pilocarpină | $C_{11}H_{16}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabelo 72 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.f.$_{10}$ 261°C<br>$[\alpha]_D$ +42,8° | *Pilocarpus microphyllus* | H. A. D. Jowett (1900); E. M. Holmes (1904); N. A. şi V. A. Preobrajenski (1935, 1936) |
| p.t. 187°C<br>$[\alpha]_D$ +39,9° (etanol) | *Pilocarpus microphyllus* | E. Léger şi F. Roques (1912, 1913); F. L. Pyman (1913); H. W. Voigtländer şi W. Rosenberg (1959) |
| p.t. 182—182,5°C | *Pilocarpus microphyllus* | H. W. Voigtländer şi W. Rosenberg (1959) |
| p.t. 137°C (azotat)<br>$[\alpha]_D$ +81,3° | *Pilocarpus jaborandi* | E. Harnack (1887); B. N. Ames şi colab. (1953) |
| p.t. 34°C<br>p.f.$_5$ 260°C<br>$[\alpha]_D$ +100,5° | *Pilocarpus jaborandi, racemosus, heterophyllus, pennatifolius* | E. Hardy (1875); H. A. D. Jowett şi F. L. Pyman (1913); W. Langebeck (1924); N. A. şi W. A. Preobrajenski (1935, 1936); S. I. Savialov (1952) |

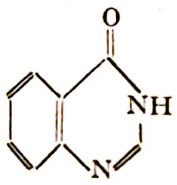
# ALCALOIZI CU NUCLEU CHINAZOLINIC

Ciclul chinazolinic stă la baza unui număr relativ restrîns de alcaloizi, care sînt răspîndiţi în *Rutaceae*, *Saxifragaceae*, *Acanthaceae*, *Scrophulariaceae* şi *Zygophyllaceae*.

Chinazolină

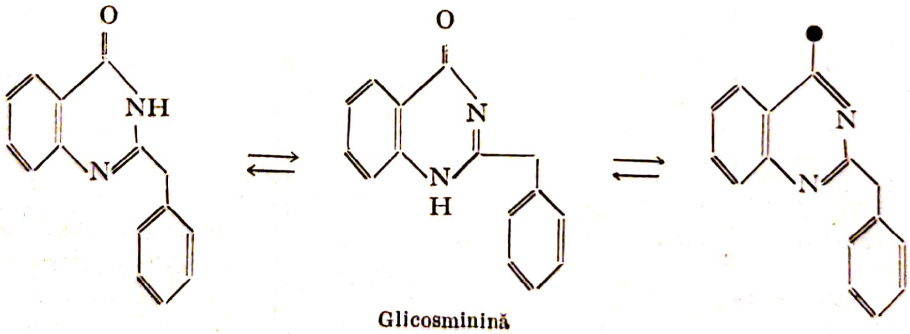
Sînt cunoscute şi aici diferite tipuri.

**Tipul glicorinei.** Din *Glycosmis arborea* s-au putut izola mai mulţi alcaloizi derivaţi ai **4-chinazolonei** dintre care structura cea mai simplă o are **glicorina** (N-metil-4-chinazolona).



4-Chinazolonă

Unii dintre ei poartă în poziţia 2 a nucleului chinazolinic un rest benzilic. Aşa de exemplu **glicosminina** ale cărei comportări sînt redate complet de formulele date mai jos



Glicosminină

**Tipul febrifuginei.** În *Dichroa febrifuga*, 4-chinazolona este însoţită de doi alcaloizi febrifugina şi izofebrifugina.

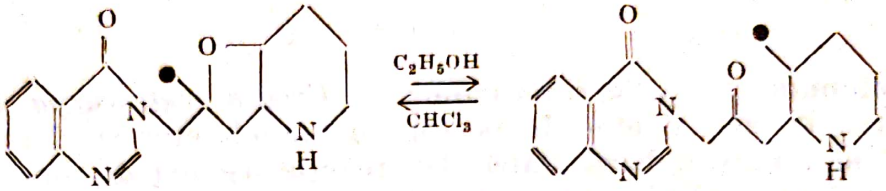
**Febrifugina** a fost izolată din aceeaşi plantă de mai mulţi autori, care i-au dat numiri diferite socotind că nu ar fi vorba de aceeaşi substanţă. Astfel C. S. Jang şi colab. (1946) anunţă obţinerea dichroinei A, iar mai tîrziu a dichroinei α (C. S. Jang şi colab., 1948). Sub numele de febrifugină o pun în evidenţă I. B. Koepfli şi colab. (1947).

Este o substanţă cristalină, care apare sub două forme cu p.t. diferit (129—130 °C şi 154—156 °C); a doua formă a fost considerată

un izomer al α-dichroinei numit β-dichroină (T. Q. Chou şi colab., 1948). Febrifugina are o acţiune antimalarică.

Ca şi febrifugina pe care o însoţeşte, **izofebrifugina** a fost numită în diferite moduri (dichroina B, dichroina β) (vezi aceiaşi autori). Proprietăţile fizice se aseamănă cu cele ale izomerului descris mai sus.

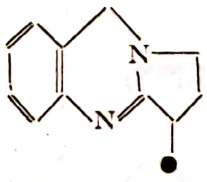
Trecerea de la izofebrifugină la febrifugină şi invers se face cu uşurinţă, prin încălzire în etanol respectiv cloroform



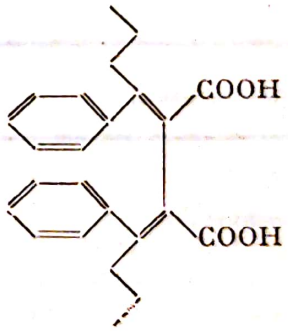

Izofebrifugină — Febrifugină

Prin oxidare cu permanganat de potasiu cei doi izomeri dau 4-chinazolona (T. Q. Chou şi colab., 1948; J. B. Koepfli şi colab., 1949).

**Tipul peganinei.** În *Adhatoda vasica* a fost găsit un alcaloid căruia i s-a dat numele de **vascină** (I. N. Sen şi T. P. Ghose, 1924 şi alţii). Mai tîrziu din soluţiile mume de la prepararea harminei şi harmalinei s-a izolat **peganina**, care a fost apoi obţinută şi din *Peganum harmala* (A. D. Rosenfeld şi D. G. Kolesnikov, 1936). Cele două baze s-au dovedit a fi identice (E. Späth şi colab., 1934—1936) şi astăzi se foloseşte în general numele de peganină. Ea se prezintă sub forma unor cristale incolore, uşor solubile în etanol şi greu în benzen.




Peganină



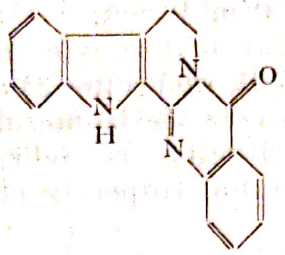

Acid α, δ-di-n-propil-α, δ-difenil-fulgenic

*Daemonorops draco* conţine un pigment roşu, **nordina**, care la hidroliză se desface în două molecule de peganină şi acid α,δ-di-n-propil-α,δ-difenil-fulgenic. Acidul leagă esteric **peganina** prin cele două funcţii carboxilice.

Cetoderivatul corespunzător peganinei este **vasicinona**.

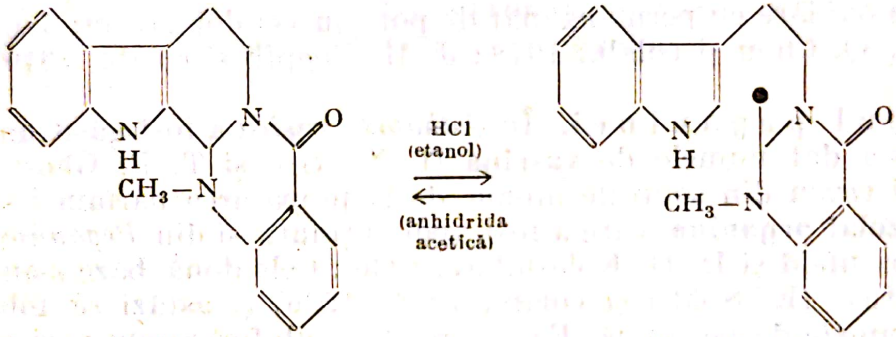
**Tipul rutecarpinei.** La formarea scheletului de bază al acestor alcaloizi participă şi indolul. Cei mai mulţi se găsesc în *Evodia rutaecarpa* şi *Hortia arborea*.

**Rutecarpina** se dizolvă în acid clorhidric şi acid sulfuric cu coloraţie galbenă.



Rutecarpină

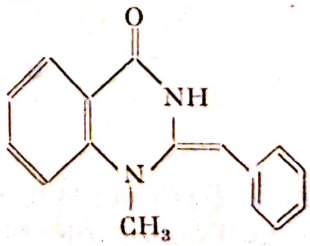
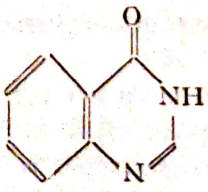
**Evodiamina** însoţeşte rutecarpina în *Evodia rutaecarpa*. Se dizolvă uşor în apă, benzen şi eter de petrol, în etanol, eter şi cloroform este puţin solubilă. Este o bază slabă. Dă reacţia aşchiei de brad (violetă). Prin încălzire cu acid clorhidric etanolic trece în izoevodiamină, în urma ruperii unuia din cicluri.




Evodiamină — Izoevodiamină

*Tabela*

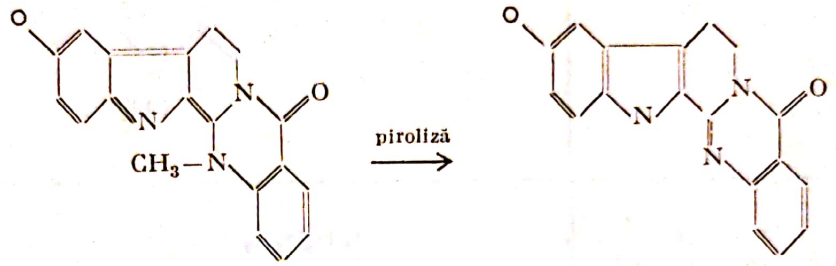
**Alcaloizii cu nucleu**

| Denumirea substanţei | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul glicorinei*<br>Arborină (Glicosină) | $C_{16}H_{14}ON_2$  |
| 4-Ceto-dihidro-chinazolină<br>(4-chinazolonă) | $C_8H_6ON_2$  |

Sub acţiunea anhidridei acetice are loc reacţia inversă cu refacerea evodiaminei, sub forma racemică, cunoscută sub numele de **retsină.**

**Hortiamina** este alcaloidul principal din *Hortia arborea.* În coajă se găseşte în cantitate de 0,02%. Cu apa dă un produs de hidratare cristalin de culoare galbenă. Prin recristalizare din benzen se obţine colorată în roşu-portocaliu.

Ca şi **evodiamina,** este metilată la azot. Prin piroliza clorhidratului hortiaminei are loc o demetilare cu formarea hortiacinei (I. J. Pachter şi colab., 1957)




Hortiamină Hortiacină

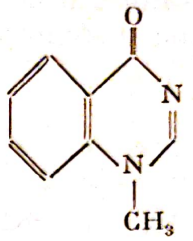
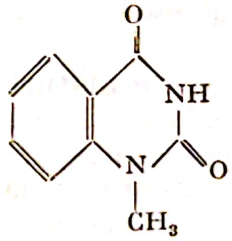
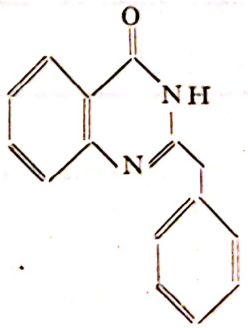
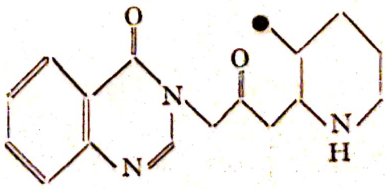
**Hortiacina** apare alături de hortiamină tot în coaje, însă în cantităţi mai mici (0,001%). Din acetat de etil cristalizează sub forma unor ace de culoare galben-pal.

Amănunte referitoare la răspîndirea, constantele fizice şi uneori formula de structură a alcaloizilor cu nucleu chinazolinic se pot găsi în tabela 73.

*73*

**chinazolinic**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 155—156°C | *Glycosmis arborea* | R. N. Chakravarti şi S. C. Chakravarti (1952); A. Chaterjee şi Ghosh Majumdar (1953, 1954) |
| p.t. 215°C | *Dichroa febrifuga* | C. S. Iang şi colab. (1946, 1948); T. Q. Chou şi colab. (1948) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Glicorină | $C_9H_8O_2N_2$  |
| Glicosmicină | $C_9H_8O_2N_2$  |
| Glicosminină (Glicosmină) | $C_{15}H_{12}ON_2$  |
| *Tipul febrifuginei*<br>Febrifugină (Dicroină-B, β și γ-Dicroină) | $C_{16}H_{19}O_3N_3$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 73 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 145—147°C | *Glycosmis arborea* | S. C. Pakrashi și colab. (1963) |
| p.t. 270—271°C | *Glycosmis arborea* | S. C. Pakrashi și J. Bhattacharyya (1962); S. C. Pakrashi și colab. (1963) |
| p.t. 249°C | *Glycosmis arborea* | A. Chatterjee și G. Majumdar (1952); S. C. Pakrashi și colab. (1963) |
| p.t. 139—140°C<br>$[\alpha]_D$+28° (etanol) | *Dichroa febrifuga*, o specie de *Hydrangea* | C. S. Iang și colab. (1946); J. B. Koepfli și colab. (1947, 1949, 1950); T. Q. Chou și colab. (1948); F. Ablondi și colab. (1952) |

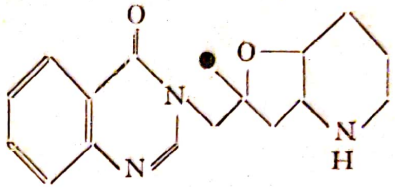
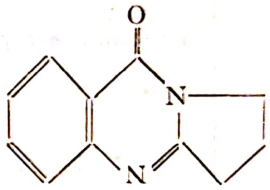
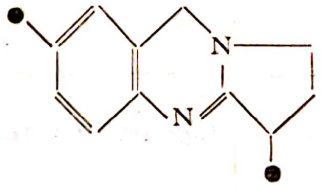
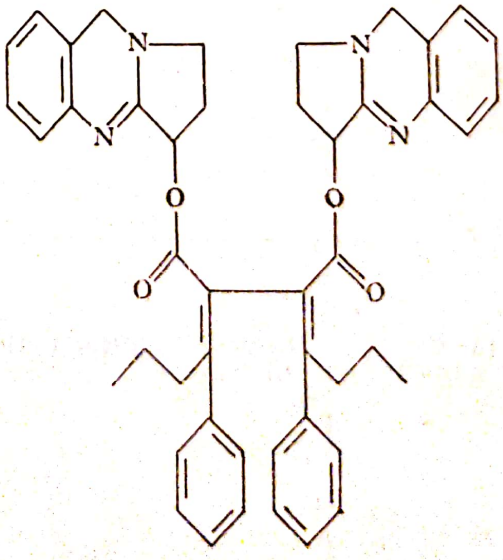
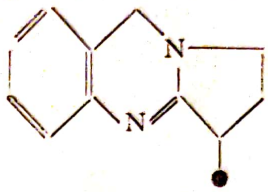
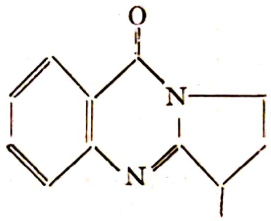
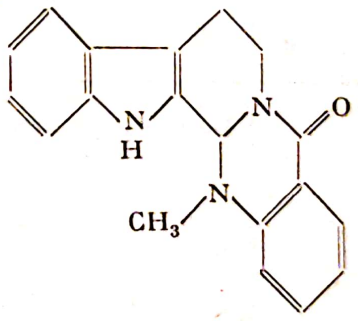
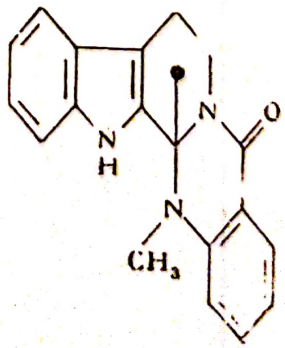
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Izofebrifugină (Dicroină-A, α-Dicroină) | $C_{16}H_{19}O_3N_3$  |
| *Tipul peganinei*<br>Desoxivasicinonă | $C_{11}H_{10}O\ N_2$  |
| 6-Hidroxi-peganină | $C_{11}H_{12}O_2N_2$  |
| Nordină | $C_{46}H_{46}O_4N_4$  |

*Tabela 73 (continuare)*

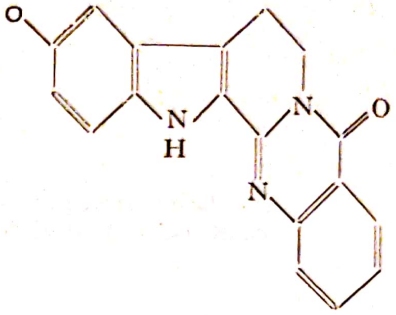
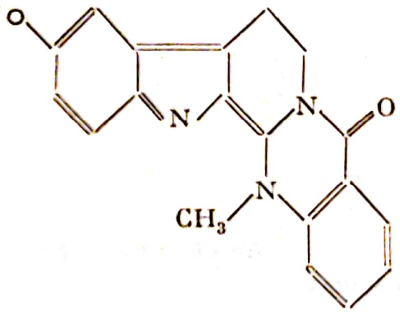
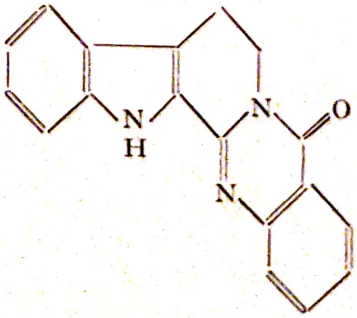
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 129—130°C<br>$[\alpha]_D$ +131° | *Dichroa febrifuga*, o specie de *Hydrangea* | C. S. Iang și colab. (1946); J. B. Koepfli și colab. (1947, 1949, 1950); T. Q. Chou și colab. (1952); F. Ablondi și colab. (1952) |
| p.t. 110—111°C | *Peganum harmala* | N. I. Koreţkaia (1957); L. Macholán (1959) |
| p.t. 272—273°C | *Adhatoda vasica nees* | E. Späth și F. Kesztler-Gandini (1960) |
| p.t. 292°C | *Daemonorops draco* | E. S. Pallares (1946) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| (−)-Peganină [(−)-Vasicină] | $C_{11}H_{12}ON_2$  |
| (±)-Peganină | $C_{11}H_{12}ON_2$ |
| Vasicinonă | $C_{11}H_{10}O_2N_2$  |
| *Tipul rutecarpinei*<br>Evodiamină | $C_{19}H_{17}ON_3$  |
| Hidroxi-evodiamină | $C_{19}H_{17}O_2N_3$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 73 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 208—210°C<br>$[\alpha]_D$—254° (cloroform) | *Adhatoda vasica, Peganum harmala* | D. Hooper (1888); K. S. Narang și I. N. Ray (1935); E. Späth și E. Nikawitz (1934, 1935, 1936); A. D. Rosenfeld și D. G. Kolesnikov (1936) |
| p.t. 209—210°C | *Adhatoda vasica, Linaria popovii. vulgaris, Peganum harmala* | D. Hooper (1888); E. Späth și E. Nikawitz (1934, 1936); S. Iu. Iunusov și Z.F. Ismailov (1956); G. P. Mențikov și colab. (1959) |
| p.t. 203—204°C<br>$[\alpha]_D$—129° (cloroform) | *Peganum harmala, Adhatoda vasica* | N. I. Koreţkaia (1957); G. C. Amin și S. H. Mehta (1959) |
| p.t. 278°C<br>$[\alpha]_D$+352° (acetonă) | *Evodia rutaecarpa* | Y. Asahina și Kashiwaki (1915): Y. Asahina și colab. (1922, 1927, 1930) |
| p.t. 206—207°C | *Zanthoxylum rhetsa* | K. W. Gopinath și colab. (1960) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hortiacină | $C_{19}H_{15}O_2N_3$  |
| Hortiamină | $C_{20}H_{17}O_2N_3$  |
| Retsină [(±)-Evodiamină] | $C_{19}H_{17}ON_3$ |
| Rutecarpină | $C_{18}H_{13}ON_3$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 73 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 252—252,5°C | *Hortia arborea* | I. J. Pachter și colab. (1957, 1960) |
| p.t. 209°C (desc.) | *Hortia arborea* | I. J. Pachter și colab. (1957) |
| p.t. 277—278°C | *Zanthoxylum rhetsa* | A. Chaterjee și colab. (1959); K. W. Gopinath și colab. (1960) |
| p.t. 258°C | *Evodia rutaecarpa, Hortia arborea* | Y. Asahina și Kashiwaki (1915); C. Schöpf și H. Steuer (1947); I. J. Pachter și colab. (1960) |

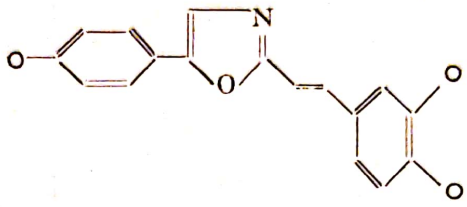


Scanned with OKEN Scanner

## ALCALOIZI CU NUCLEU OXAZOLIC

Oxazolul a fost identificat pentru prima dată în natură o dată cu determinarea structurii anulolinei (R. S. Karimoto şi colab., 1962).

**Anulolina** este un alcaloid din *Lolium multiflorum*. A fost izolată din rădăcină (B. Axelrod şi J. R. Belzile, 1958). Are o culoare galben deschisă, p.t. 105—106 °C şi prezintă o puternică fluorescenţă. Caracterul bazic este puţin pronunţat.

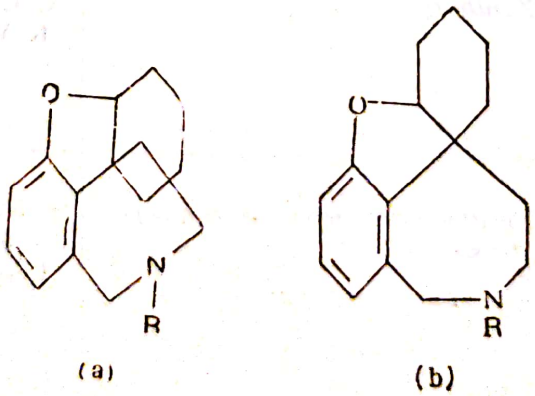


Anulolină

Structura a fost confirmată prin spectru de rezonanţă magnetică nucleară şi prin sinteză (R. S. Karimoto şi colab., 1962).

## ALCALOIZI DE TIPUL GALANTAMINEI

Alături de alcaloizii de tipul licoreninei, crinidinei, tazetinei şi licorinei, în *Amaryllidaceae* se găsesc şi alcaloizi de tipul galantaminei, cărora le corespunde scheletul de bază alăturat. El se reprezintă în mod obişnuit prin una din cele două formule (a şi b), de altfel identice între ele, din care se vede că heterociclul care participă la formarea moleculei, este un ciclu heptaatomic. Contribuţiile cele mai numeroase la cunoaşterea lor au fost aduse de H. G. Boit şi şcoala sa.



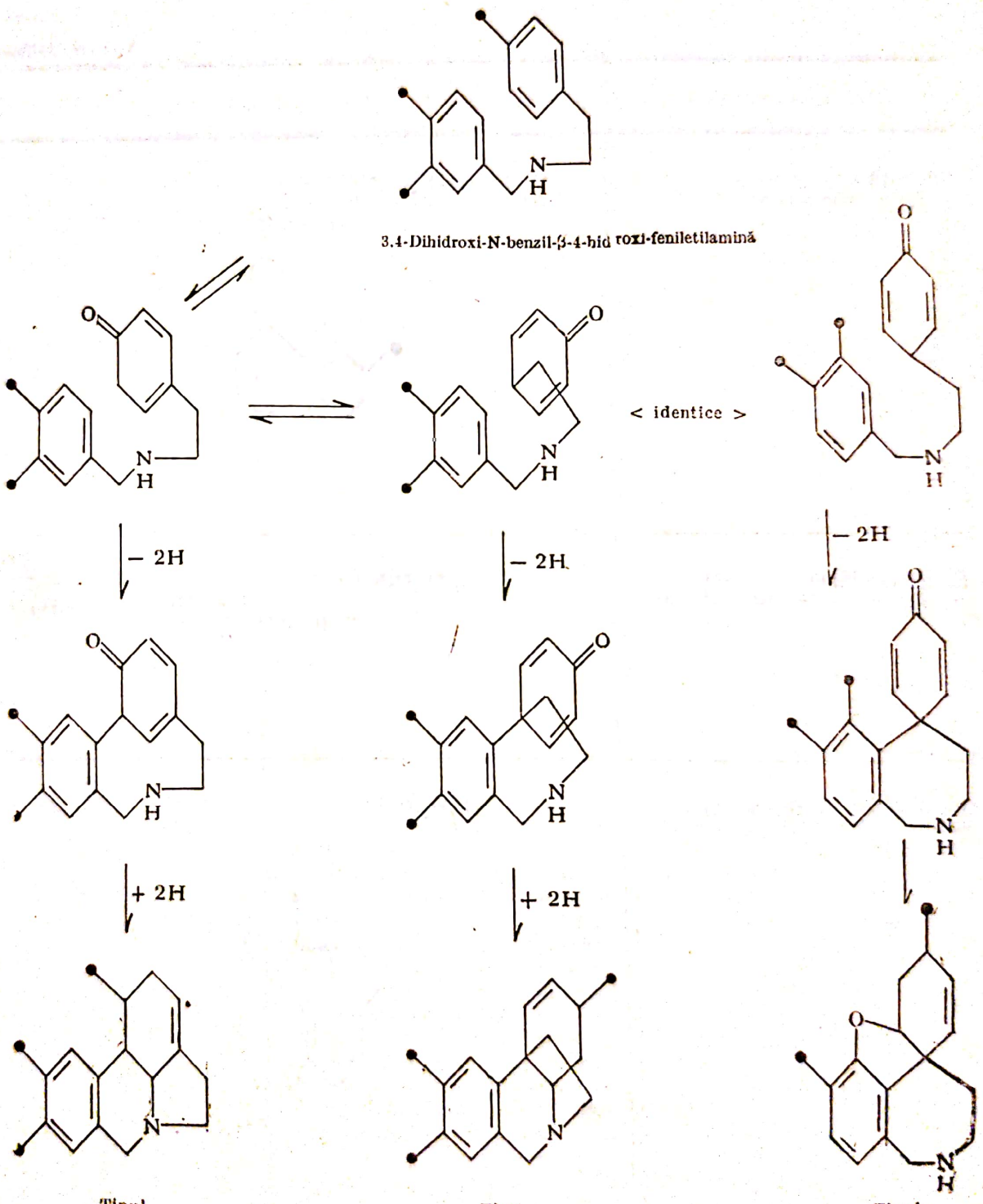
(a) (b)

Scheletul de bază al alcaloizilor de tipul galantaminei

După concepţia lui H. G. Boit (1956), alcaloizii din *Amaryllidaceae* sînt în mare parte strîns corelaţi, avînd ca precursor comun foarte probabil

o amină cu structura beladinei. De altfel beladina se găsește în plante din aceeași familie.

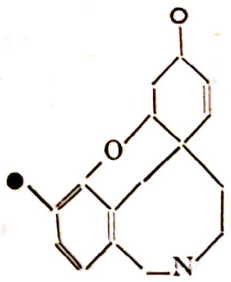
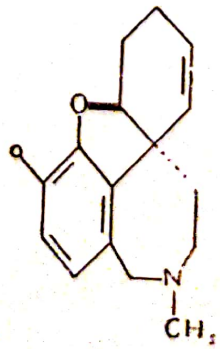
Reacțiile care ar avea loc sînt redate prin schema de mai jos pentru cazul în care se pornește de la 3,4-dihidroxi-N-benzil-β-4-hidroxi-fenil--etilamină (după H. G. Boit 1961)



**Galantamina**, cel mai răspîndit dintre alcaloizii de acest tip, este o bază terţiară, care conţine o grupare hidroxilică alcoolică. Prin oxidare cu bioxid de mangan trece în cetona corespunzătoare, izolată pentru prima dată din *Narcissus cyclamineus* (H. G. Boit şi colab., 1957) şi care poartă numele de **narvedină.**

*Tabela*

**Alcaloizi de tipul**

| Denumirea substanţei | Formula chimică |
|---|---|
| Clidantină | $C_{17}H_{21}O_3N$  |
| Epigalantamină | $C_{17}H_{21}O_3N$ v. p. 2669 |
| Galantamină (Licoremină) | $C_{17}H_{21}O_3N$  |

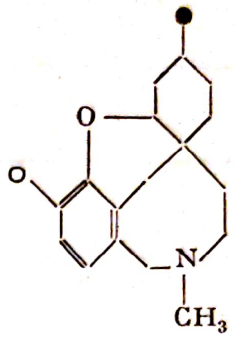
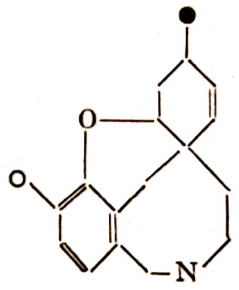
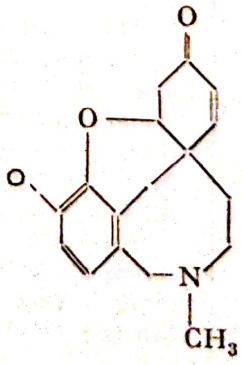
E cunoscută şi **epigalantamina** care se deosebeşte de galantamină doar prin aşezarea grupării hidroxilice.

Indicaţii suplimentare asupra alcaloizilor de tipul galantaminei se dau în tabela 74.

*74*

**galantaminei**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 238—239°C $[\alpha]_D$—140° (cloroform) | *Chlidanthus fragans, Haemanthus multiflorus, Hippeastrum aulicum* | H. G. Boit (1956); H. G. Boit şi W. Döpke (1958, 1960) |
| p.t. 190°C $[\alpha]_D$—222° (metanol) | *Lycoris radiata, squamigera* | H. Kondo şi colab. (1933); H. M. Fales şi colab. (1956) |
| p.t. 127—129°C $[\alpha]_D$—120° (etanol) | *Galanthus woronowii* şi alte specii de *Galanthus, Amaryllis belladonna, Cooperanthes hortensis, Crinum defixum, yemense, Eustephia yuyuensis, Haemanthus katherinae, Hippeastrum rutilum, Hymenocallis amancaes, rotata, calathina, Leucojum aestivum* şi alte specii de *Leucojum, Narcissus lobularis* şi alte specii de *Narcissus, Nerine flexuosa, Pancratium illyricum, Sternbergia fischeriana, Ungeria victoris, Vallota purpurea, Zephyranthes andersonii, rosea* | N. F. Proskurnina şi A. P. Iakovleva (1952); H. G. Boit şi W. Döpke (1957, 1959, 1960); L. Ivanova (1958) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Licoramină | $C_{17}H_{23}O_3N$  |
| Narcisamină | $C_{16}H_{19}O_3N$  |
| Narvedină | $C_{17}H_{19}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 74 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 121°C<br>$[\alpha]_D$ −98° (etanol) | *Lycoris radiata, Narcissus cyclamineus, Crinum powellii, Hymenocallis amancaes* | H. Kondo şi colab. (1932); H. G. Boit şi colab. (1957); H. G. Boit şi W. Döpke (1960) |
| p.t. 195—196°C<br>$[\alpha]_D$ −10° (etanol) | *Narcissus pseudonarcissus* | H. G. Boit şi H. Ehmke (1956, 1957) |
| p.t. 188—190°C<br>$[\alpha]_D$ +100°<br>(cloroform) | *Narcissus cyclamineus, incomparabilis, odorus, Galanthus nivalis* | H. G. Boit şi colab. (1957); H. G. Boit şi W. Döpke (1960) |

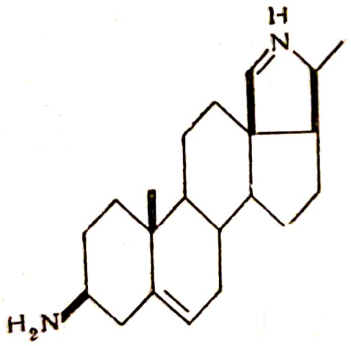
## ALCALOIZI CU NUCLEU STEROIDIC

În plante pe lîngă glicozizi (v. p. 1013) se găsesc încă o serie de substanţe avînd la bază scheletul steroidic şi în care atomul de azot este angajat într-un ciclu. Două grupe de produşi interesează direct capitolul alcaloizilor : unii izolaţi din diferite specii de *Holarrhena* şi alţii întîlniţi mai ales în speciile *Veratrum*.

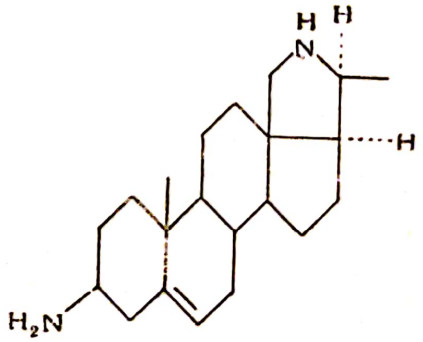
**Alcaloizi din Holarrhena şi Funtumia.** *Holarrhena antidysenterica* este cunoscută în India sub numele de kurchi. Seminţele şi coaja ei sînt folosite de multă vreme de localnici ca medicament împotriva unor boli de stomac (anumite forme de disenterie) şi a tuberculozei. Cercetările efectuate de A. Bertho (1944) au arătat că activitatea terapeutică se datoreşte în special concurchinei, care este însoţită de numeroşi alcaloizi cu o structură foarte asemănătoare. Cantitatea totală de alcaloizi în coajă este de 2%.

Dintre aceştia unii sînt derivaţi metilaţi ai **conariminei (conamina, conesimina, conesina, conimina şi izoconesimina),** alţii sînt derivaţi ai **concurchinei (conesidina şi trimetil-concurchina).**

Concurchina se deosebeşte de conarimină prin aceea că are încă o legătură dublă în heterociclu, aşa cum se vede din formulele date mai jos




Concurchină




Conarimină

De altfel folosindu-se diferenţa de reactivitate a celor două legături duble, prin hidrogenare selectivă, s-a trecut de la conesidină (tipul concurchinei) la conimină (tipul conariminei) (R. Tschesche şi A. C. Roy, 1956).

**Conesina** este alcaloidul principal din *Holarrhena antidysenterica*. A fost găsită şi în alte specii de *Holarrhena*. Pentru obţinerea ei din seminţe se recomandă extracţia cu etanol 88% (D. D. Kanga şi colab., 1926). Cristalină, se obţine din acetonă sub forma unor plăci incolore. Se dizolvă în cloroform şi etanol. În apă e greu solubilă. Deşi a fost izolată încă din 1864 (T. Stenhouse), structura steroidică a fost demonstrată mult mai tîrziu (R. D. Haworth şi colab., 1949).

În unele specii de *Holarrhena* şi *Funtumia* s-au găsit alcaloizi steroidici care au funcţii oxigenate, cum ar fi **funtulina, holonamina** sau **holar-**

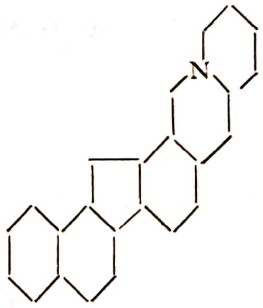
**henina.** În *Holarrhena congolensis* şi *africana*, holarhenina apare şi sub forma unui ester, holarhetina.

În tabela 75 se dau cîteva date privind principalii alcaloizi cu structură steroidică din *Apocynaceae* (în special din *Holarrhena*).

**Alcaloizii esteri din Veratrum.** În mai multe specii de *Veratrum* şi *Zygadenus* se găsesc esteri ce fac parte din clasa alcaloizilor. Interesul pentru ei a crescut mult în ultima vreme, datorită faptului că unii manifestă o acţiune hipotensivă accentuată (O. Kreyer şi G. Acheson, 1946 ş.a.).

Cantitatea totală de alcaloizi din *Veratrum album* este de 0,6 — 0,7 % (P. Manceau şi colab., 1949), din aceasta cea mai mare parte, 75 %, o conţine rizomul iar tulpina 10 %. S-a constatat că la uscarea plantei, mai ales în prezenţa luminii solare, are loc o pierdere apreciabilă în alcaloizi.

Datele existente pînă acum arată că la baza lor stau cinci polihidroxiderivaţi, înrudiţi îndeaproape structural: **germina, neosabadina, protoverina, veracevina** şi **zigadenina.** E cunoscută şi lactona unui acid ce derivă de la zigadeină, acidul zigadenilic. Un schelet hexaciclic, în care se regăseşte o parte C-nor-D-homosteroidică şi alta chinazolidinică apare în toţi aceşti derivaţi, a căror structură a fost stabilită abia recent




Scheletul alcaloizilor esteri din Veratrum

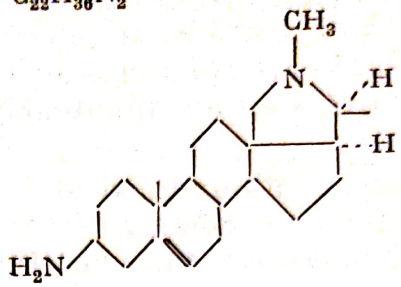
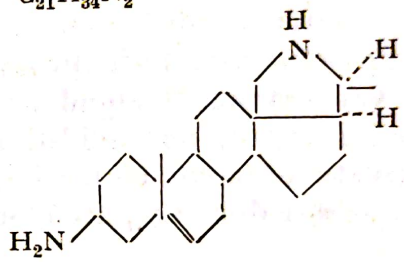
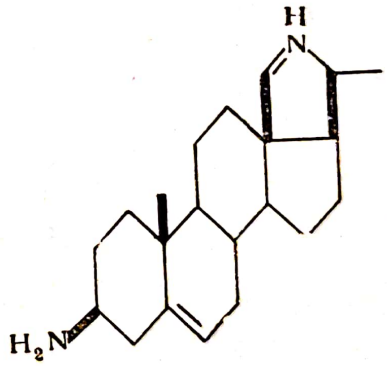
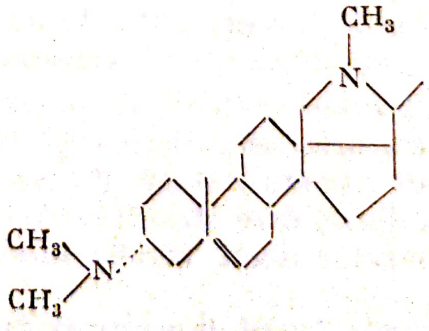
Pentru izolarea lor trebuie să se folosească mijloace blînde pentru a evita alterarea structurii iniţiale. Aşa spre exemplu din cevadină (un ester), veracevina se obţine numai dacă se lucrează cu potasă alcoolică 0,2 N (S. W. Pelletier şi W. A. Jacobs, 1953), altfel se ajunge la cevină, produs de transformare al veracevinei.

Astfel folosind metode potrivite de extracţie s-a putut stabili că în plante nu preexistă cevina şi că ea se formează în timpul prelucrării materialului vegetal, dacă nu se iau precauţiile necesare. Stabilitatea celor cinci baze este diferită. Astfel germina rezistă mult mai bine la acţiunea bazelor decît veracevina (S. M. Kupchan şi C. R. Narayanan, 1956).

În tabela 76 se dau cîteva din caracteristicile lor.

*Tabela*

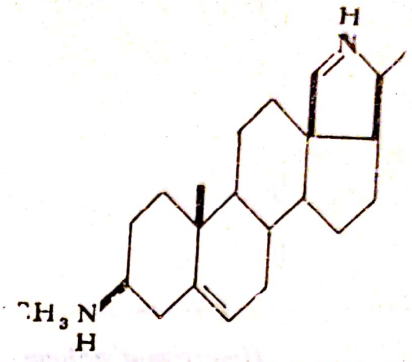
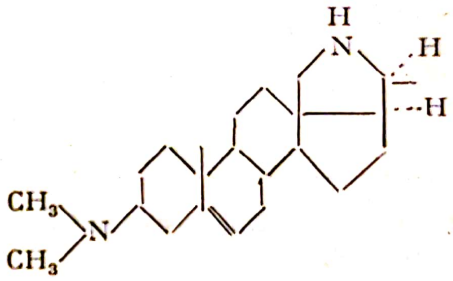
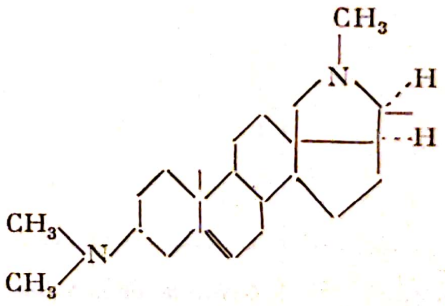
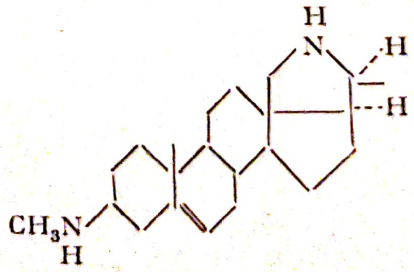
**Alcaloizi cu nucleu steroi**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Conamină | $C_{22}H_{36}N_2$  |
| Conarimină | $C_{21}H_{34}N_2$  |
| Concurchină (Irelină) | $C_{21}H_{32}N_2$  |
| Concuresină | $C_{24}H_{40}N_2$  |

dic din Apocynaceae

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 98—101°C<br>$[\alpha]_D$—19° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica* | S. Siddiqui (1934, 1936); R. Tschesche şi L. Petersen (1954); R. Tschesche şi A. C. Roy (1956) |
| p.t. 160°C şi 170°C | *Holarrhena antidysenterica* | S. Siddiqui (1936) |
| p.t. 152—153°C<br>$[\alpha]_D$—41,9° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica* | A. Berto şi colab. (1933); A. Bertho (1939, 1950, 1951); M. M. Janot şi colab. (1963, 1964) |
| p.t. 93—94°C | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche şi P. Otto (1962); L. Lábler şi F. Šorm (1963) |

Scanned with OKEN Scanner

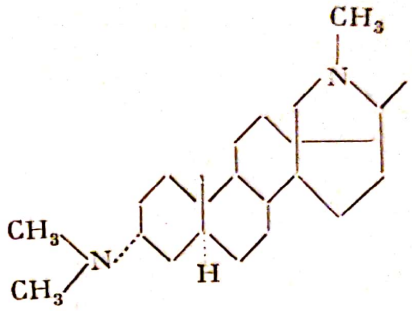
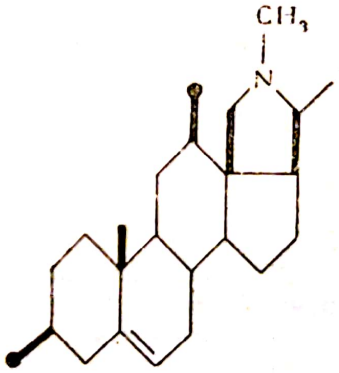
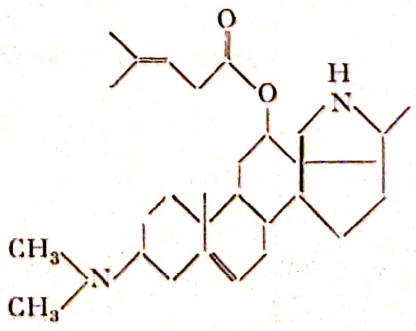
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Conesidină | $C_{22}H_{34}N_2$  |
| Conesimină | $C_{23}H_{38}N_2$  |
| Conesină | $C_{24}H_{40}N_2$  |
| Conimină | $C_{22}H_{36}N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 75 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 124°C<br>$[\alpha]_D$ −61° (cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | A. Bertho și colab. (1933); R. Tschesche și A. C. Roy (1956) |
| p.t. 91°C<br>$[\alpha]_D$ −22,3°<br>(cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | S. Siddiqui (1934, 1936); R. Tschesche și R. Petersen (1954) |
| p.t. 125°C<br>$[\alpha]_D$ +21,6° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica, africana, febrifuga, congolensis, wulfsbergii* | J. Stenhouse (1864); R. Haines (1865); H. Warnecke (1886); E. Späth și O. Hromatka (1930); S. Siddiqui și colab. (1945); R. D. Haworth și colab. (1949) |
| p.t. 134°C<br>$[\alpha]_D$ −30° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica* | S. Siddiqui (1934, 1936); R. Tschesche și R. Petersen (1954); R. Tschesche și A. C. Roy (1956) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Dihidro-concuresină | $C_{24}H_{42}N_2$  |
| Funtulină | $C_{22}H_{35}O_2N$  |
| Holafrină | $C_{29}H_{46}O_2N_2$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 75 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 93—94°C<br>$[\alpha]_D$ +48° | *Holarrhena antidysenterica* | L. Lábler și F. Šorm (1963) |
| p.t. 235°C<br>$[\alpha]_D$ —6° (cloroform) | *Funtumia latifolia* | Q. Khuong-Huu și colab. (1963) ;<br>M. M. Janot și colab. (1964) |
| p.t. 116—117°C<br>$[\alpha]_D$ —10° (cloroform) | *Holarrhena africana* | H. Rostock și E. Seebeck (1958) |

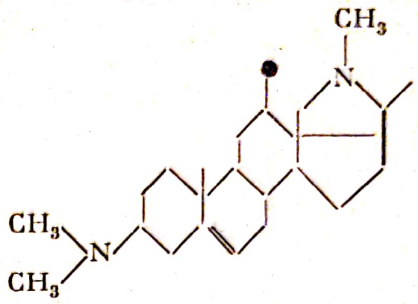
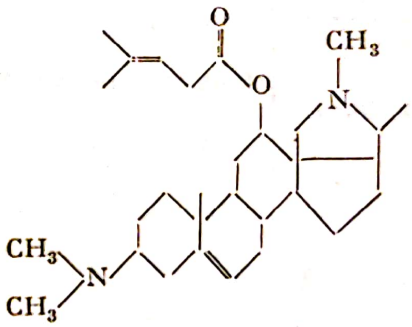
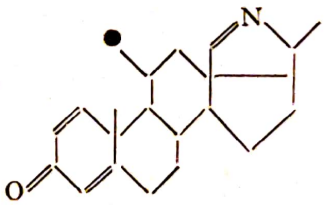
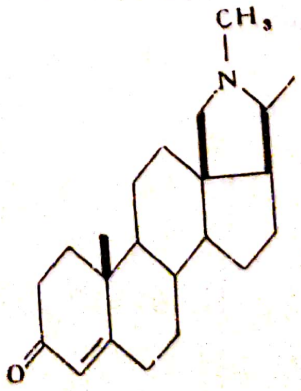
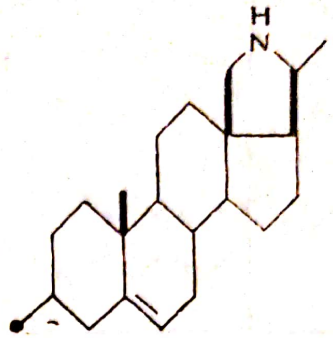
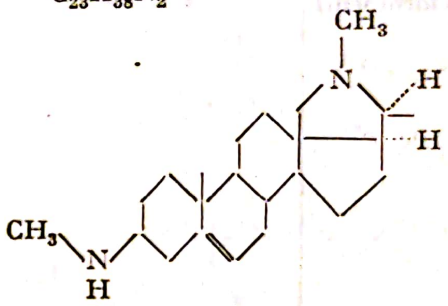
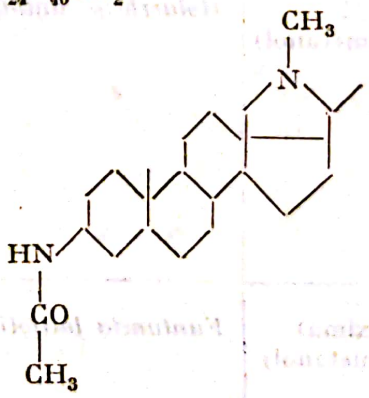
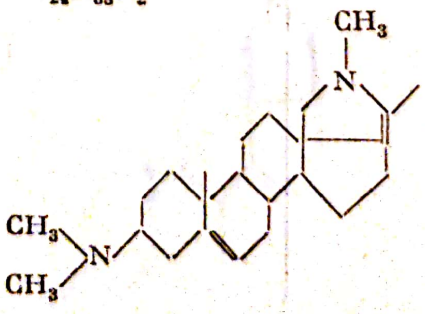
| Denumirea substantei | Formula chimică |
|---|---|
| Holarhenină | $C_{24}H_{40}ON_2$  |
| Holarhetină | $C_{30}H_{48}O_2N_2$  |
| Holonamină | $C_{21}H_{27}O_2N$  |
| Latifolinină | $C_{22}H_{32}ON$  |

*Tabela 75 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 197—198°C<br>$[\alpha]_D$+9° (etanol) | *Holarrhena congolensis* | F. L. Pyman (1919); A. Uffer (1956); L. van Hove (1959) |
| p.t. 74—75°C<br>$[\alpha]_D$—15° (cloroform) | *Holarrhena africana* | H. Rostock și E. Seebeck (1958) |
| p.t. 257—259°C<br>$[\alpha]_D$—14,8° (metanol) | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și H. Ockenfels (1964) |
| p.t. 225°C (oximă)<br>$[\alpha]_D$+190° (metanol) (oximă) | *Funtumia latifolia* | Qiu Khuong-Huu și colab. (1963) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Norlatifolină | $C_{21}H_{33}ON$  |
| Izoconesimină | $C_{23}H_{38}N_2$  |
| Malufilamină | $C_{24}H_{40}ON_2$  |
| Trimetil-concurchină | $C_{24}H_{38}N_2$  |

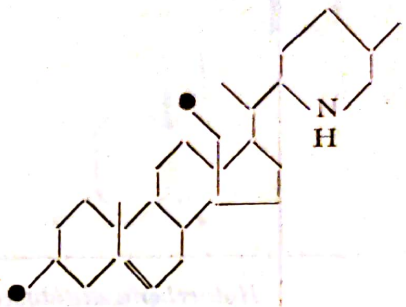
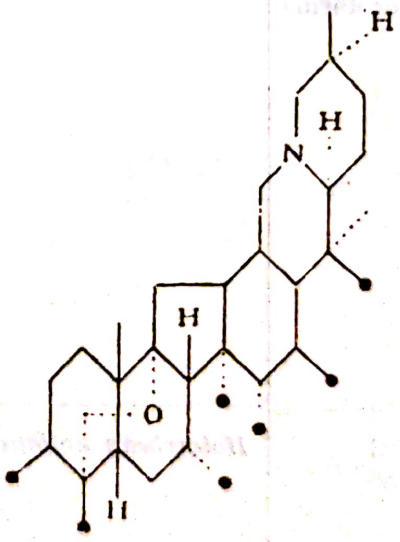
Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 75 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 192°C<br>$[\alpha]_D$ −26° (cloroform) | *Funtumia latifolia* | Qiu Khuong-Huu și colab. (1963) |
| p.t. 92°C<br>$[\alpha]_D$ +30° (etanol) | *Holarrhena antidysenterica, africana* | S. Siddiqui (1934); H. Rostock și E. Seebeck (1958) |
| p.t. 210−220°C<br>$[\alpha]_D$ +42° (cloroform) | *Malouetia bequartiana* | M. M. Janot și colab. (1962, 1963) |
| p.t. 125−127°C<br>$[\alpha]_D$ +12° ±3°<br>(cloroform) | *Holarrhena antidysenterica* | R. Tschesche și A. C. Ray (1956) |

*Tabela*

**Alcaloizi din *Vera***

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Veralcamină | $C_{27}H_{45}O_2N$  |
| **Componente hidroxilate ale alcaloizilor** | |
| Germină | $C_{27}H_{43}O_3N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*trum* **şi** *Zygadenus*

| Constante fizice | Autori |
|---|---|
| p.t. 119—123°C<br>$[\alpha]_D$ —84,1°<br>(cloroform) | J. Tomko şi I. Bendík (1962) |

**esteri din** *Veratrum şi Zygadenus*

| | |
|---|---|
| p.t. 220°C<br>$[\alpha]_D$ +5° (etanol) | W. Poethke (1937); L. C. Craig şi W. A. Jacobs (1943); S. W. Pelletier şi W. A. Jacobs (1953); S. M. Kupchan şi colab. (1955); S. M. Kupchan şi C. R. Narayanan (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

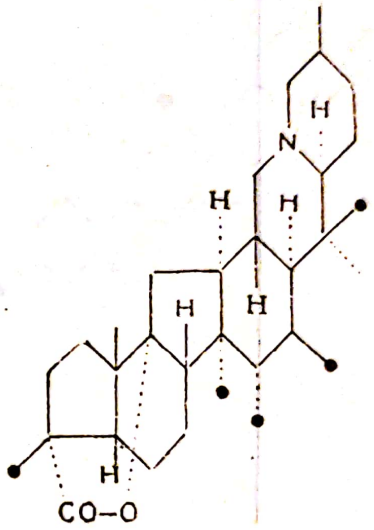
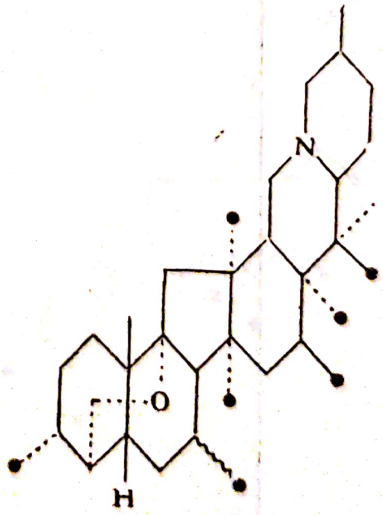
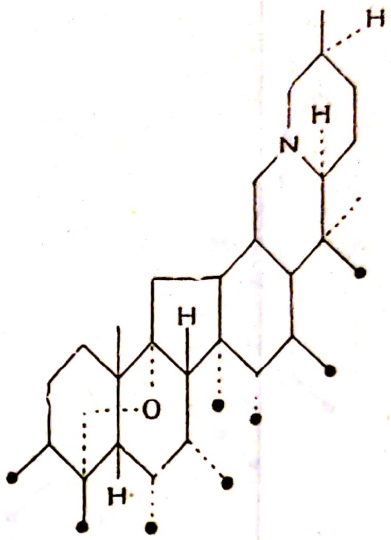
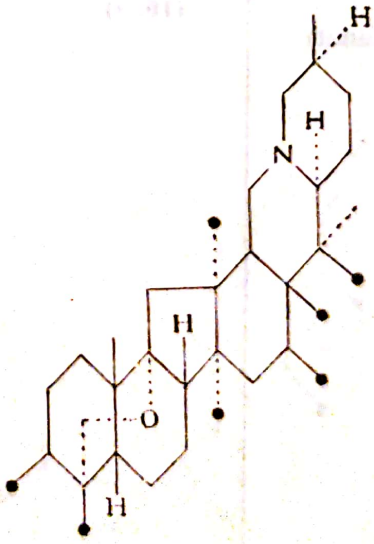
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Lactona acidului zigadenilic | $C_{27}H_{41}O_7N$  |
| Neosabadină | $C_{27}H_{43}O_8N$  |

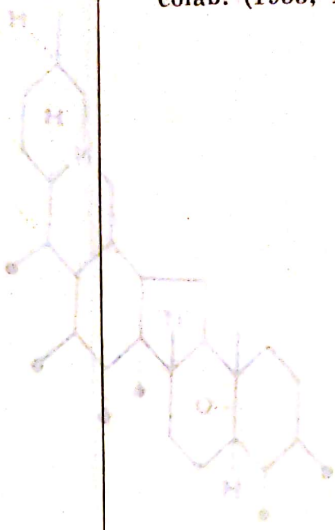
*Tabela 76 (continuare)*

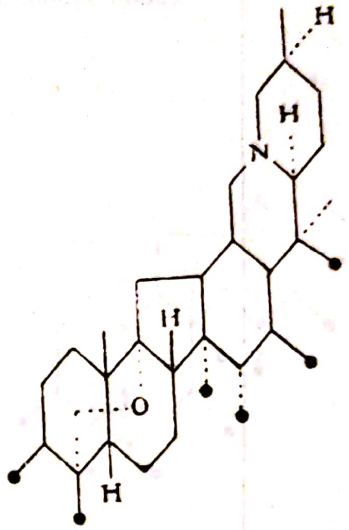
| Constante fizice | Autori |
|---|---|
| p.t. 236—238°C<br>$[\alpha]_D$ —49° (cloroform) | M. Suzuki şi colab. (1957); B. Shimizu (1958, 1959) |
| p.t. 297—298°C (azotat)<br>$[\alpha]_D$ —33° (etanol) | H. Autherhoff şi H. Möhrle (1958); H. Möhrle şi H. Autherhoff (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Protoverină | $C_{27}H_{43}O_9N$  |
| Veracevină (Protocevină) | $C_{27}H_{43}O_8N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 76 (continuare)*

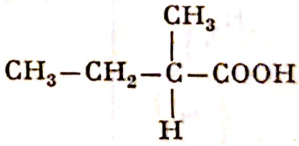
| Constante fizice | Autori |
|---|---|
| p.t. 200°C<br>$[\alpha]_D$ −11° (etanol)<br>  | W. Poethke (1937); L. C. Craig și W. A. Jacobs (1942, 1943); W. A. Jacobs și S. W. Pelletier (1953); S. M. Kupchan și colab. (1955, 1959) |
| p.t. 181—183°C<br>$[\alpha]_D$ −23,7° (etanol) | S. W. Pelletier și W. A. Jacobs (1953); A. Stoll și E. Seebeck (1953); S. M. Kupchan și colab. (1953) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Zigadenină | $C_{27}H_{43}O_7N$  |

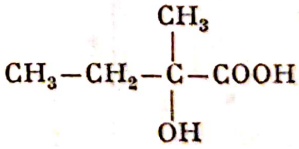
Acizii care intră în alcătuirea esterilor sînt următorii :

(I) Acid acetic $CH_3COOH$

(II) Acid D-(—)-α-metilbutiric

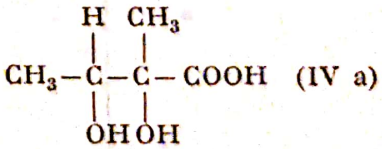


(III) Acid (+)-α-hidroxi-α-metil-butiric



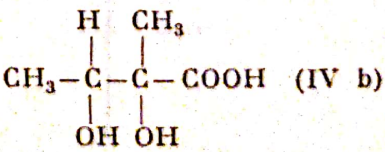
(IV)

Acid (—)-eritro-α-metil-α,β-dihidroxi-butiric



(IV a)

Acid (+)-treo-α-metil-α, β-dihidroxi-butiric

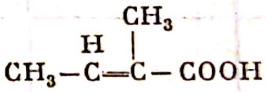


(IV b)

*Tabela 76 (continuare)*

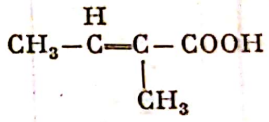
| Constante fizice | Autori |
|---|---|
| p.t. 218–220°C<br>$[\alpha]_D$ –48° (cloroform) | F. W. Heyl şi colab. (1913); F. W. Heyl şi M. E. Herr (1949); A. Stoll şi E. Seebeck (1953); M. W. Klohs şi colab. (1953); S. M. Kupchan (1959) |

(V) Acid angelic



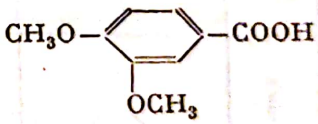
(V a)

Acid tiglic

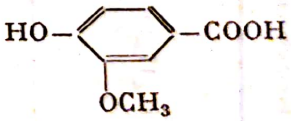


(V b)

(VI) Acid veratric



(VII) Acid vanilinic



S-a constatat în cazul mai multor poliesteri de acest tip, că grupa acetil se hidrolizează foarte uşor. O desacetilare are loc uneori prin simpla şedere în metanol sau la cromatografierea lor pe o coloană de oxid de aluminiu (J. Fried, 1950 ş.a.). Este interesant de menţionat că acţiunea hipotensivă creşte o dată cu gradul de esterificare (O. Wintersteiner, 1953).

Principalii esteri cunoscuţi sînt trecuţi în tabela 77, redată după K. J. Morgan şi J. A. Barltrop (1958), cu unele completări.

*Tabela 77*

**Alcaloizi esteri din *Veratrum* și *Zygadenus***

| Denumirea substanței | Formula chimică | Acizii ce intră în alcătuirea lor | Constante fizice | Găsită în |
|---|---|---|---|---|
| *Esterii germinei* Germanitrină | $C_{39}H_{59}O_{11}N$ | I, II, V a | p.t. 228—229°C $[\alpha]_D$ —61° (piridină) | *Veratrum fimbriatum* |
| Germbudină | $C_{37}H_{59}O_{12}N$ | II, IV a | p.t. 160—164°C $[\alpha]_D$ —8° (piridină) | *Veratrum viride* |
| Germerină | $C_{37}H_{59}O_{11}N$ | II, III | p.t. 200—203°C $[\alpha]_D$ —11,2° (cloroform) | *Veratrum album, viride, nigrum* |
| Germidină | $C_{34}H_{53}O_{10}N$ | I, II | p.t. 243—245°C $[\alpha]_D$ —11° (piridină) | *Veratrum viride, Zygadenus venenosus* |
| Germinitrină | $C_{39}H_{57}O_{11}N$ | I, Va (?), V b | p.t. 175—176°C $[\alpha]_D$ —36° (piridină) | *Veratrum fimbriatum* |
| Germitetrină (Germitetrină B) | $C_{41}H_{63}O_{14}N$ | I, II, IV c | p.t. 229—230°C $[\alpha]_D$ —74° (piridină) | *Veratrum album* |

Scanned with OKEN Scanner

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Germitrină | $C_{39}H_{61}O_{12}N$ | I, II, III | p.t. 216–219°C<br>$[\alpha]_D$ –69°<br>(piridină) | *Veratrum viride* |
| Izogermidină<br>(Neogermidină) | $C_{34}H_{53}O_{10}N$ | I, II | p.t. 221–223°C<br>$[\alpha]_D$ –62,3°<br>(piridină) | *Veratrum viride, Zygadenus venenosus, paniculatas* |
| Neogermbudină | $C_{37}H_{59}O_{12}N$ | II, IV b | p.t. 149–152°C<br>$[\alpha]_D$ –12°<br>(piridină) | *Veratrum album, viride* |
| Neogermitrină | $C_{36}H_{53}O_{11}N$ | I (2), II | p.t. 234–235°C<br>$[\alpha]_D$ –78°<br>(piridină) | *Veratrum viride, fimbriatum, escholtzii, Zygadenus venenosus, paniculatus* |
| Protoveratridină | $C_{32}H_{51}O_9N$ | II | p.t. 272–273°C<br>$[\alpha]_D$ –9°<br>(piridină) | *Veratrum album, viride, Zygadenus venenosus* |
| *Esterii lactonei ac. zigadenilic*<br>Lactonă a acidului angeloil-zigadenilic | $C_{32}H_{47}O_8N$ | V a | p.t. 235°C<br>$[\alpha]_D$ –11°<br>(cloroform) | *Veratrum album* |
| *Esterii neosabadinei*<br>Sabadină | $C_{29}H_{45}O_9N$ | I | p.t. 258–260°C<br>(aduct cu etanolul)<br>$[\alpha]_D$ –9°(etanol) | *Veratrum sabadilla = Schoenocaulon officinale* |



Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 77 (continuare)*

| Denumirea substanței | Formula chimică | Acizii ce intră în alcătuirea lor | Constante fizice | Găsită în |
|---|---|---|---|---|
| *Esterii protoverinei* | | | | |
| Escolerină | $C_{41}H_{61}O_{13}N$ | I (2), II, V a | p.t. 235—236°C $[\alpha]_D$—30° (piridină) | *Veratrum eschollzii* |
| Desacetil-neoprotoveratrină (Gerimbutrină) | $C_{39}H_{61}O_{14}N$ | I, II, IV b | p.t. 182—183°C $[\alpha]_D$—9,6° (piridină) | *Veratrum album, viride* |
| Desacetil-protoveratrină | $C_{39}H_{61}O_{13}N$ | I, II, III | p.t. 191—192°C $[\alpha]_D$—15° (piridină) | *Veratrum album* |
| Protoveratrină A | $C_{41}H_{63}O_{14}N$ | I (2), II, III | p.t. 267—269°C $[\alpha]_D$—40,5° (piridină) | *Veratrum album, viride, Zygadenus venenosus* |
| Protoveratrină B (Neoprotoveratrină, Veratetrină) | $C_{41}H_{63}O_{15}N$ | I (2), II, IV b | p.t. 268—270°C $[\alpha]_D$—37° (piridină) | *Veratrum album, viride, Zygadenus venenosus* |
| *Esterii veracevinei* | | | | |
| Cevacină | $C_{29}H_{45}O_9N$ | I | p.t. 205—207°C $[\alpha]_D$—27° (cloroform) | *Veratrum sabadilla* |

Scanned with OKEN Scanner

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cevadină (Veratrină, Veratrină cristalizată, Veratrină pură) | $C_{32}H_{49}O_9N$ | V a | p.t. 213—214°C $[\alpha]_D$+6,4° (piridină) | *Veratrum viride, sabadilla* |
| Vaniloil-veracevină | $C_{35}H_{49}O_{11}N$ | VII | p.t. 256—257°C $[\alpha]_D$+43,6° (piridină) | *Veratrum sabadilla* |
| Veratridină (Veratrină, Veratrină amorfă) | $C_{36}H_{51}O_{11}N$ | VI | p.t. 160—180°C $[\alpha]_D$+8° (etanol) | *Veratrum album, viride, sabadilla* |
| *Esterii zigadeninei* | | | | |
| Angeloil-zigadenină | $C_{32}H_{49}O_8N$ | V a | p.t. 222—224°C $[\alpha]_D$—35° (cloroform) | *Veratrum stamineum* |
| Vaniloil-zigadenină | $C_{35}H_{49}O_{10}N$ | VII | p.t. 258—259°C $[\alpha]_D$—27,5° (cloroform) | *Zygadenus venenosus, paniculatus* |
| Veratroil-zigadenină | $C_{36}H_{51}O_{10}N$ | V I | p.t. 270—271°C $[\alpha]_D$—27° (cloroform) | *Veratrum album, fimbrialum, eschollzii, nigrum, Zygadenus venenosus, paniculatus* |
| Zigacină | $C_{29}H_{45}O_8N$ | I | $[\alpha]_D$—22° (cloroform) | *Zygadenus venenosus, paniculatus, Veratrum album* |

Obs.: Cifrele romane din coloana 3 se referă la numerele date pentru acizi la p. 2690 și 2691. Cifrele arabe de lîngă cele romane indică de cîte ori se găsește acidul respectiv în moleculă.



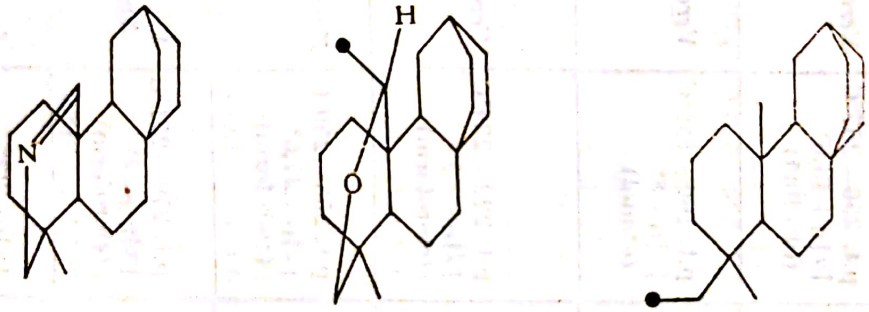
Scanned with OKEN Scanner

În *Veratrum album* s-a găsit şi un alcaloid steroidic, **veralcamina**, cu o structură deosebită de cea a componentelor hidroxilate ale alcaloizilor esteri.

## ALCALOIZI TERPENOIDICI

Sînt consideraţi ca aparţinînd acestei clase alcaloizii a căror degradare duce la un schelet terpenoidic. Asemenea alcaloizi au fost găsiţi în diferite specii de *Aconitum*, *Delphinum* şi de *Garrya*.

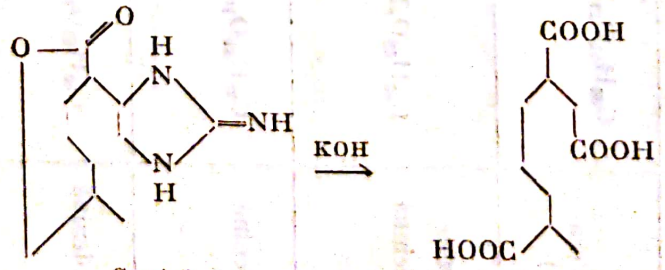
Înlăturarea atomului de azot pentru a ajunge la un schelet terpenoidic cu o configuraţie nealterată, întîmpină uneori dificultăţi, neputîndu-se aplica degradarea Hofmann. Rezultate bune dă în anumite cazuri folosirea unei soluţii apoase de acid azotos (O. E. Edwards şi R. Howe, 1959). Astfel pornind de la un azometinderivat obţinut de la atisină se ajunge la un semiacetal, care poate fi trecut apoi în alcoolul primar corespunzător (S. W. Pelletier, 1961)




Azometinderivat — Semiacetal — Alcool primar

Se cunosc puţini alcaloizi mono- şi sesquiterpenoidici. Cei diterpenoidici însă au o largă răspîndire.

ALCALOIZI MONOTERPENOIDICI. Alcaloidul **cacsina** conţine un rest guanidinic legat de un schelet monoterpenoidic. Prezenţa restului monoterpenoidic o dovedeşte şi obţinerea acidului cacsinic la topirea cu alcalii (G. Singh şi colab., 1956, 1958)



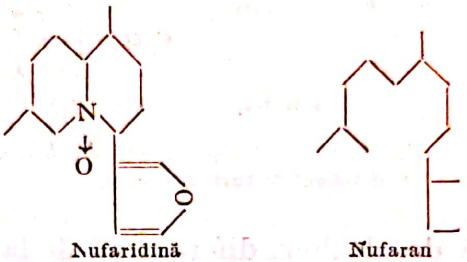

Cacsină — Acid cacsinic

Cacsina are un caracter bazic pronunţat, formînd cu uşurinţă săruri.

Tot aici se încadrează **schitantina** izolată din *Skytanthus acutus*, şi alţii.

ALCALOIZI SESQUITERPENOIDICI. În *Nuphar japonicum* se găsesc mai mulţi alcaloizi, dintre care **nufaramina, desoxinufaridina** şi **nufaridina** au structura bine cunoscută.

Ei sînt consideraţi alcaloizi terpenoidici, întrucît diferite transformări duc la un schelet sesquiterpenoidic. Astfel de la nufaridină se poate ajunge la hidrocarbura de bază, nufaranul (Y. Arata şi colab., 1957), a cărui structură poliizopentanică este evidentă




Nufaridină

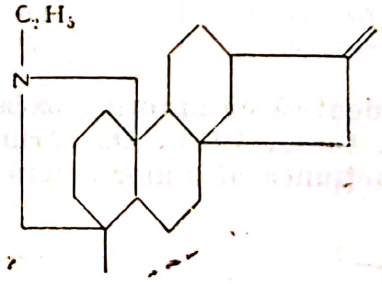


Nufaran

După cum se vede din formula nufaridinei, ea prezintă un nucleu chinolizidinic, ca de altfel şi desoxinufaridina, iar în molecula nufaridinei se găseşte piperidina, de aceea ei sînt trataţi uneori la clasele respective de alcaloizi.

ALCALOIZI DITERPENOIDICI. Se cunosc numeroşi alcaloizi cu structură diterpenoidică.

**Tipul veatchinei** (alcaloizii din *Garrya*). Alcaloizii de acest tip au fost izolaţi din unele specii de *Garrya*. Ei au la bază un schelet pentaciclic.




Scheletul de bază al veatchinei

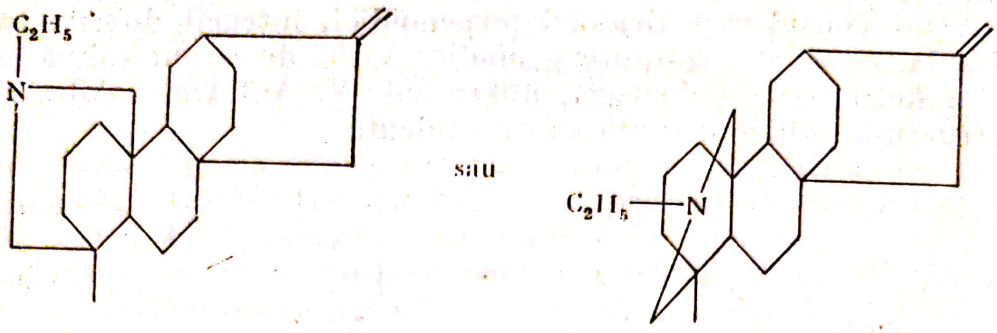
**Gariina, veatchina, garifolina şi cuachichicina** sînt cei cu structura cunoscută.

**Tipul atisinei.** Spre deosebire de scheletul de bază al alcaloizilor descrişi mai sus, în care cel de-al cincilea ciclu este format din cinci atomi, cel al alcaloizilor de tipul atisinei are ultimul ciclu format din şase atomi de carbon. Obişnuit el se scrie în două moduri, atunci cînd nu se fac precizări asupra conformaţiei moleculei.

Alcaloizii de acest tip, ca de altfel toţi ceilalţi, ce se descriu în continuare, s-au izolat din diferite specii de *Aconitum* şi *Delphinium*.

Interesul deosebit pentru alcaloizii din *Aconitum* şi *Delphinium* a fost trezit de toxicitatea accentuată a extractelor obţinute din frunze

sau rădăcini, folosite ca otrăvuri pentru săgeți. În doze potrivite aceste extracte sînt utilizate în combaterea hipertensiunii, reumatismului etc.




Scheletul de bază al atisinei

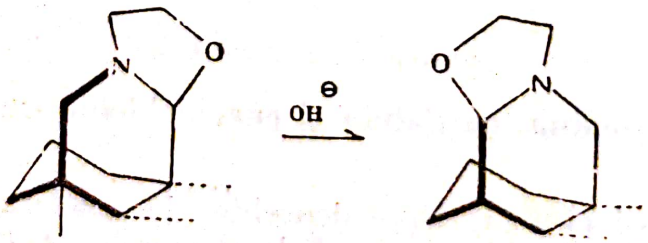
Cantitatea totală de alcaloizi diferă mult de la o specie la alta, așa cum se vede din tabela 78.

*Tabela 78*

**Cantitatea totală de alcaloizi în diferite specii de *Aconitum***

| Specia | Cantitatea de alcaloizi |
|---|---|
| *Aconitum maximum* | 0,18 % |
| „ *sachaliense* | 0,19 % |
| „ *nemorum* | 0,26 % |
| „ *napellus* | 1,5 % |
| „ *talassicum* | 1,5 % |
| „ *fischere* | 4,0 % |
| „ *excelsum* | 4,9 % |

**Atisina** pare a fi identică cu antorina izolată din *Aconitum anthora* (W. A. Jacobs și L. C. Craig, 1943). Dă săruri cristaline (clorhidratul p.t. 311—312°C). Sub acțiunea alcaliilor suferă o rearanjare, trecînd în izoatisină



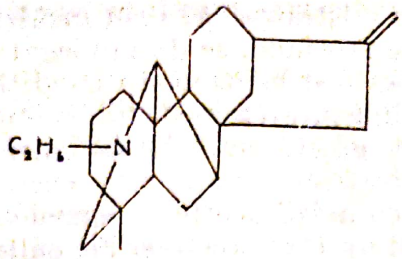

Atisină Izoatisină

(*Obs.*: s-a scris doar partea moleculei în care are loc rearanjarea).

Numeroase cercetări făcute asupra atisinei, au dus în cele din urmă la stabilirea structurii spațiale a moleculei (D. M. Dvornik și O. E. Edwards, 1958).

Înrudite cu atisina sînt **ajaconina** și **atidina**.

**Tipul napelinei.** Un sistem hexaciclic stă la baza **napelinei.**



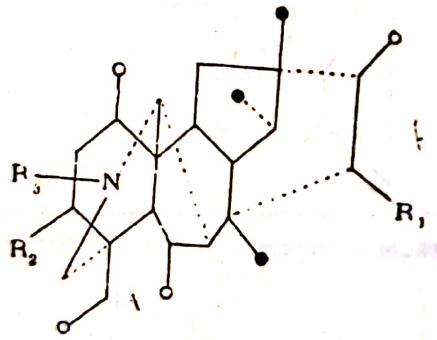

Scheletul de bază al napelinei

**Zongorina** se găseşte în *Aconitum soongoricum*. Structura i-a fost precizată abia în ultima vreme (A. D. Kuzovkov, 1960). Este o substanţă insolubilă în apă, dar se dizolvă în cloroform, metanol şi etanol. În plantă e însoţită de **0-monoacetil-zongorină.**

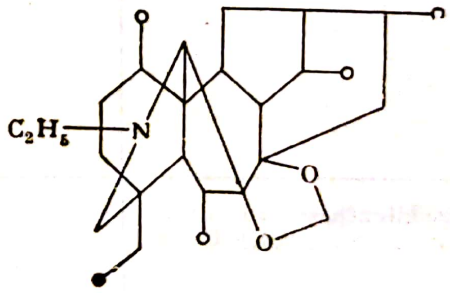
**Tipul delfelinei.** Alcaloizii de tipul delfelinei se deosebesc de cei de tipul napelinei prin natura ultimului ciclu, aici hexaatomic, aşa cum se vede din formula **delfelinei.**

**Deltalina** este un ester.

**Tipul aconitinei.** Alcaloizii de acest tip sînt esteri ai unor amino-alcooli sesquiterpenoidici. Unii dintre amino-alcooli se găsesc şi liberi în natură, alţii numai sub forma esterilor.




Aconină: $R_1=R_2=OH$; $R_3=C_2H_5$
Mezaconină: $R_1=R_2=OH$; $R_3=CH_3$
Delfonină: $R_1=R_2=H$; $R_3=CH_3$




Elatidină

Toţi amino-alcoolii au la bază acelaşi sistem ciclic pe care îl are **aconina,** care a fost găsită liberă în *Aconitum napellus*. **Mezaconina, delfonina** şi **elatidina** apar numai sub forma esterilor. În schimb **delsolina** şi **dehidrodelcosina** doar neesterificate.

În tabela 79 sînt daţi produşii de acest tip întîlniţi în natură.

**Aconitina** se găseşte în numeroase specii de *Aconitum*. Ea se obţine cristalină din metanol. E aproape insolubilă în apă, se solvă greu în eter, uşor în cloroform. Sărurile sale sînt frumos cristalizate. Din soluţiile

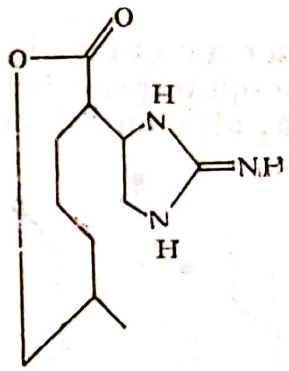
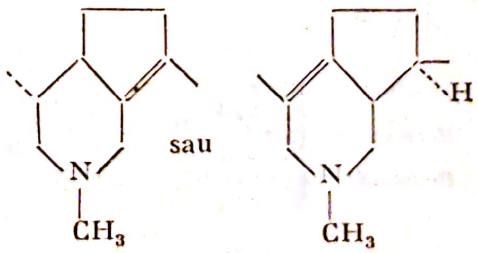
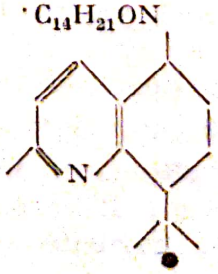
sărurilor, alcaliile precipită baza liberă sub forma unei mase amorfe albe, care prin tratare cu eter cristalizează. Prin încălzire cu acizi diluaţi, baze diluate şi chiar cu apă la presiune, se desfac legăturile esterice cu punerea în libertate a acizilor acetic şi benzoic. În condiţii blînde se poate face o hidroliză selectivă, cu înlăturarea restului acetic.

Mezaconina a fost găsită sub forma **mezaconitinei** în *Aconitum fischeri* etc.

Esterul delfoninei cu acizii acetic şi benzoic este **delfinina**. Delfinina a fost izolată încă de mult (Lassaigne şi Feneulle, 1819), însă structura i-a fost stabilită în ultimii ani (K. Wiesner şi colab., 1959). Ea se dizolvă

*Tabela*

**Alcaloizi**

| Denumirea substanţei | Formula chimică |
|---|---|
| *Alcaloizi monoterpenoidici* | |
| Cacsină | $C_{11}H_{19}O_2N_3$  |
| Dehidroschitantină | $C_{11}H_{19}N$   |
| Fabianină | $C_{14}H_{21}ON$  |

în solvenţii organici obişnuiţi. Soluţia etanolică e slab bazică. Nu dă reacţii de culoare (Ch. Kara Stojanov, 1890).

**Tipul hetisinei.** O structură relativ puţin diferită de a alcaloizilor descrişi mai sus o are **hetisina** şi substanţele înrudite, dintre care unele, cum ar fi **ignavina**, sînt esteri.

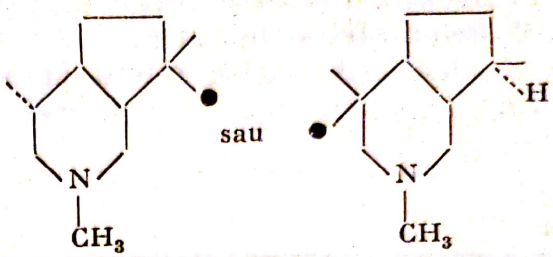
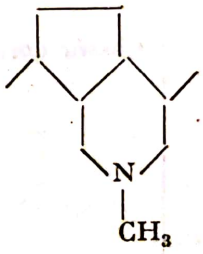
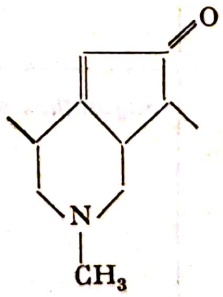
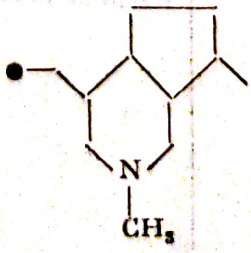
Din *Aconitum* şi *Delphinium* au fost separaţi şi alţi alcaloizi cu structura încă incomplet cunoscută.

Alte amănunte ce se referă la alcaloizii terpenoidici sînt date în tabela 79.

*79*

**terpenoidici**

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 169 °C (iodură) $[\alpha]_D$ +61° (sulfat) | *Cassia absus* | S. Siddiqui şi Z. Ahmed (1935); K. Weisner şi colab. (1958) |
| p.t. 127 °C (picrat) | *Skytanthus acutus* | Marini-Bettòlo şi colab. (1962); C. G. Casinovi şi colab. (1963) |
| p.t. 114—116 °C (picrat) | *Fabiana imbricata* | O. E. Edwards şi N. F. Elmore (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hidroxi-schitantină (Alcaloid D) | $C_{11}H_{21}ON$  |
| Schitantină | $C_{11}H_{21}N$  |
| Tecomanină | $C_{11}H_{17}ON$  |
| Tecostanină | $C_{11}H_{21}ON$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 93°C | *Skytanthus acutus* | H. H. Appel şi B. Müller (1961); C. G. Casinovi (1963) |
| p.f.$_{1,5}$ 54°C<br>$[\alpha]_D$ +42° (cloroform) | *Skytanthus acutus* | C. Djerassi şi colab. (1960, 1962) |
| p.f.$_{0,1}$ 125°C<br>$[\alpha]_D$ −175° (cloroform) | *Tecoma stans* | G. Jones şi colab. (1963) |
| p.t. 82°C | *Tecoma stans juss.* | Y. Hammouda şi colab. (1963) |

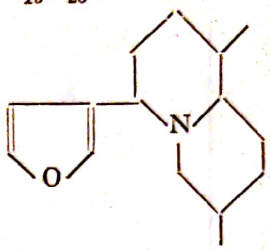
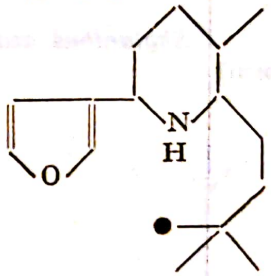
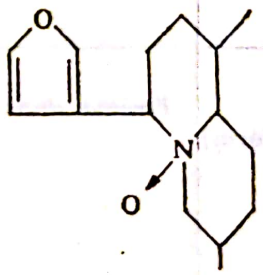
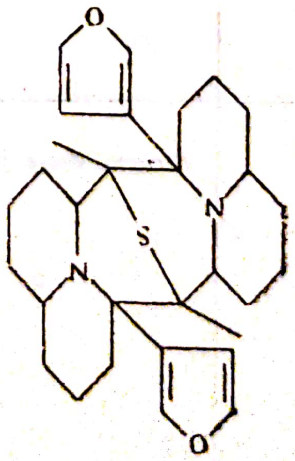
| Denumirea substantei | Formula chimică |
|---|---|
| *Alcaloizi sesquiterpenoidici*<br>Desoxinufaridină | $C_{15}H_{23}ON$<br>  |
| Nufaramină | $C_{15}H_{25}O_2N$<br>  |
| Nufaridină | $C_{15}H_{23}O_2N$<br>  |
| Tiobinufaridină | $C_{30}H_{40}O_2N_2S$<br>  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 21—22 °C<br>$[\alpha]_D$—112°<br>(cloroform) | *Nuphar japonicum* | T. Ukai şi colab. (1951); T. Kaneko şi colab. (1959) |
| p.f.$_1$ 130—134°C<br>$[\alpha]_D$—35°<br>(cloroform) | *Nuphar japonicum* | Y. Arata şi T. Ohashi (1959) |
| p.t. 220—221 °C<br>$[\alpha]_D$+17,6° | *Nuphar japonicum* | J. Arima şi B. Takachaschi (1931); M. Kotake şi colab. (1957) |
| p.t. 282—284 °C<br>(diperclorat)<br>$[\alpha]_D$+49,8°<br>(diperclorat) | *Nuphar luteum* | O. Achmatowicz şi Z. Bellen (1962) |

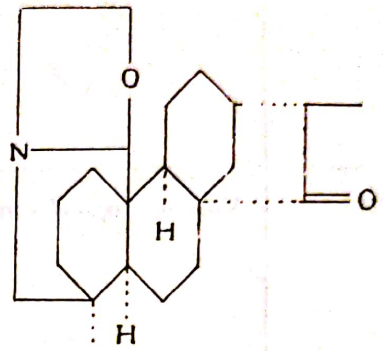
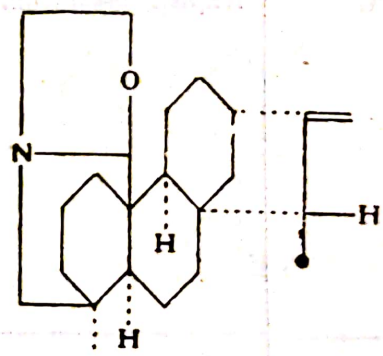
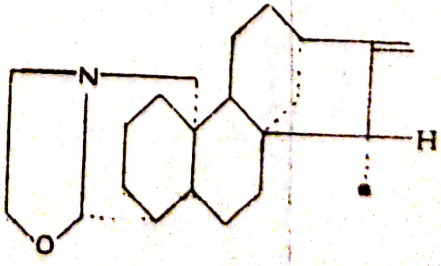
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Alcaloizi diterpenoidici*<br>*Tipul veatchinei*<br>Cuauchichicină | $C_{22}H_{33}O_2N$<br>  |
| Garifolină | $C_{22}H_{33}O_2N$<br>  |
| Gariină | $C_{22}H_{33}O_2N$<br>  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 152—155 °C<br>$[\alpha]_D$ —71,4°<br>(cloroform) | *Garrya laurifolia* | C. Djerassi şi colab. (1955) |
| p.t. 130—133 °C<br>$[\alpha]_D$ —60°<br>(cloroform) | *Garrya laurifolia* | C. Djerassi şi colab. (1955) |
| p.t. 96 °C<br>(monohidrat)<br>$[\alpha]_D$ —84°<br>(etanol) | *Garrya veatchii* | J. F. Oneto (1946); K. Wiesner şi colab. (1954); C. Djerassi şi colab. (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

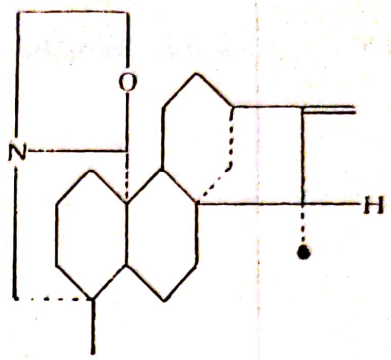
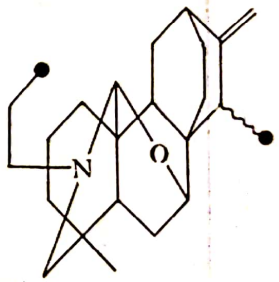
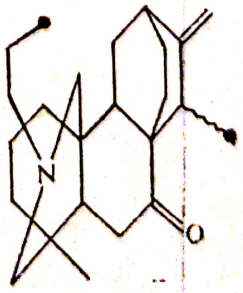
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Veatchină | $C_{22}H_{33}O_2N$  |
| *Tipul atisinei*<br>Ajaconină | $C_{22}H_{33}O_3N$  |
| Atidină | $C_{22}H_{33}O_3N$  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 122—123°C<br>$[\alpha]_D$—69° (etanol) | *Garrya veatchii* | J. F. Oneto (1946); K. Wiesner și colab. (1954); C. Djerassi și colab. (1959) |
| p.t. 172°C<br>$[\alpha]_D$—119° (etanol) | *Delphinium ajacis* | O. Keller și O. Völker (1913); J. A. Goodson (1945); D. Dvornic și O. E. Edwards (1958, 1960) |
| p.t. 182—183,5°C<br>$[\alpha]_D$—47° (cloroform) | *Aconitum heterophyllum* | S. W. Pelletier (1956, 1957) |

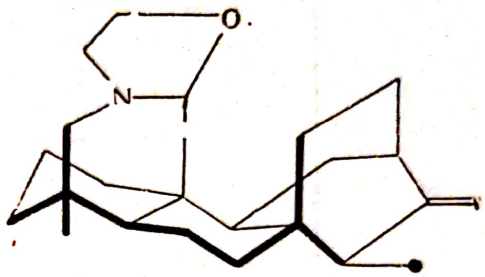
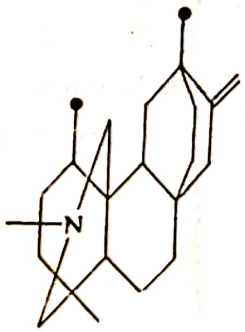
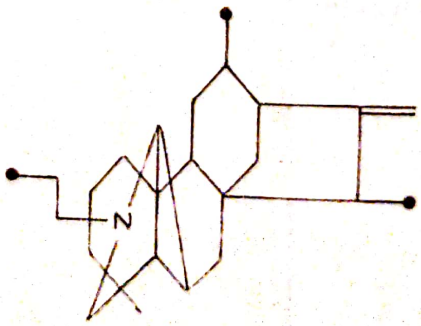
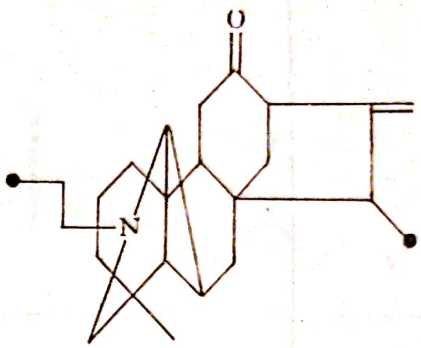
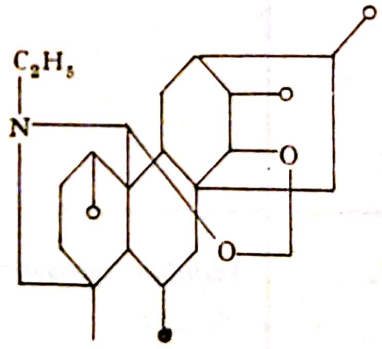
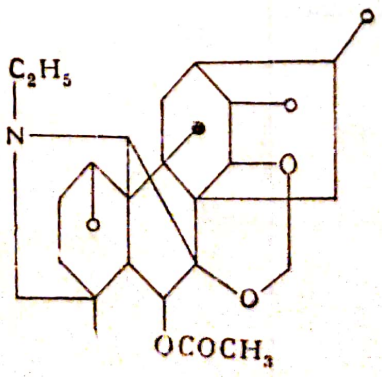
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Atisină | $C_{22}H_{33}O_2N$  |
| Denudatină | $C_{21}H_{33}O_2N$  |
| *Tipul napelinei*<br>0-Monoacetil-zongorină | $C_{23}H_{31}O_4N$<br>ester al zongorinei cu acidul acetic |
| Napelină | $C_{22}H_{33}O_3N$  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 57—60°C<br>$[\alpha]_D$ +28° | *Aconitum heterophyllum* | A. Lawson și J. E. C. Topps (1937); W. A. Jacobs și L. C. Craig (1942); M. F. Bartlett (1954); S. W. Pelletier și W. A. Jacobs (1954) |
| p.t. 248—249°C | *Delphinium denudatum* | N. Singh și colab. (1961) |
| p.t. 176—178°C<br>$[\alpha]_D$ —202,5°<br>(metanol) | *Aconitum soongoricum* | A. D. Kuzovkov și P. S. Massagetov (1956) |
| p.t. 166°C<br>$[\alpha]_D$ —94° (clorhidrat) | *Aconitum napellus* | W. Freundenberg și E. F. Rogers (1937); L. C. Craig și W. A. Jacobs (1942); K. Wiesner și colab. (1957); A. D. Kuzovkov (1958, 1959, 1960) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Zongorină (Napelonină) | $C_{21}H_{29}O_3N$  |
| *Tipul delfelinei* | |
| Delfelină | $C_{25}H_{39}O_6N$  |
| Deltalină (Eldelină, Delfelatină) | $C_{27}H_{41}O_8N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 201—203 °C<br>$[\alpha]_D$ —139,83° (etanol) | *Aconitum soongoricum, napellus* | S. Iu. Iunusov (1948); K. Wiesner și colab. (1957); A. D. Kuzovkov (1958, 1959, 1960) |
| p.t. 219 °C<br>$[\alpha]_D$ —26° (cloroform, etanol) | *Delphinium elatum, barbeyi* | I. A. Goodson (1943); M. Carmack și colab. (1958, 1959) |
| p.t. 184 °C<br>$[\alpha]_D$ —28° (metanol) | *Delphinium occidentale, elatum, barbeyi* | J. F. Couch (1936); A. D. Kuzovkov (1956); M. Carmack și colab. (1959) |



Scanned with OKEN Scanner

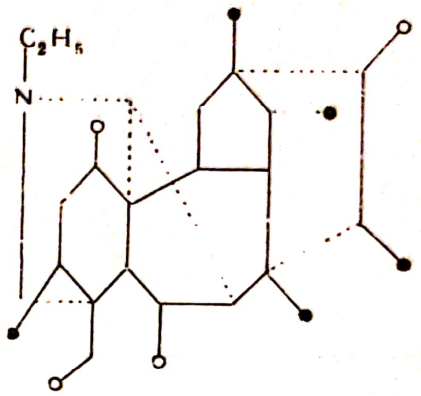
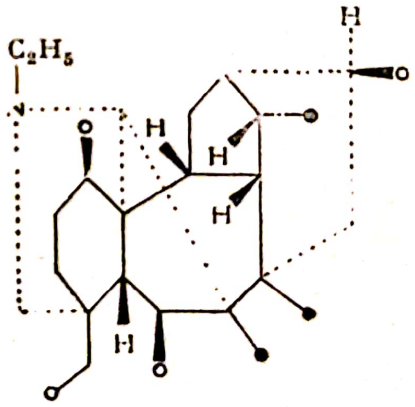
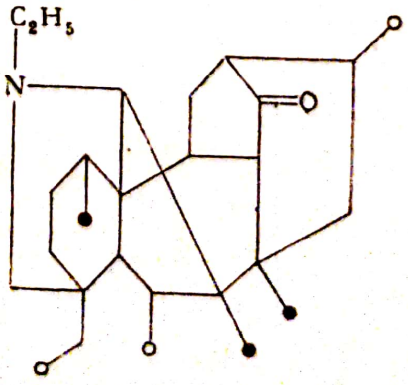
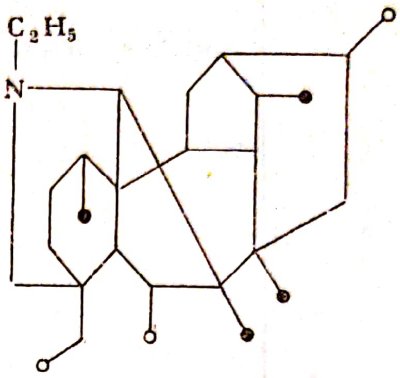
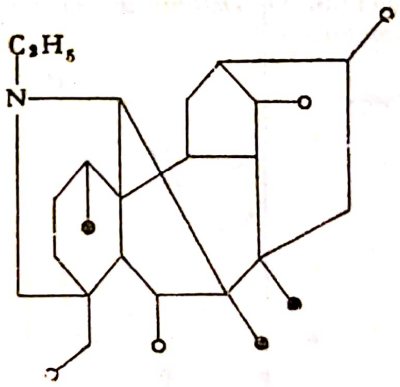
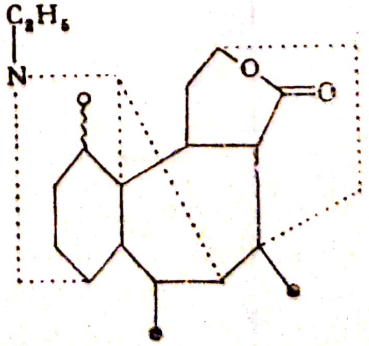
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| *Tipul aconitinei*<br>*Aminoalcooli*<br>Aconină | $C_{25}H_{41}O_9N$<br>  |
| Brovniină | $C_{25}H_{41}O_7N$<br>  |
| Dehidrodelcosină | $C_{24}H_{37}O_7N$<br>  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 132 °C<br>$[\alpha]_D$ +23° | *Aconitum napellus* | W. R. Dunstan și E. F. Harrison (1893); H. Mayer și L. Marion (1959) |
| p.t. 212 °C (perclorat)<br>$[\alpha]_D$ +25° (perclorat) | *Delphinium brownii* | M. H. Benn și colab. (1963) |
| p.t. 208—213° C<br>$[\alpha]_D$ +25° (cloroform) | diferite specii de *Aconitum* din Japonia | E. Ochiai și colab. (1955, 1956) |

Scanned with OKEN Scanner

| Denumirea substantei | Formula chimică |
|---|---|
| Delcosină (Alcaloid C) | $C_{24}H_{39}O_7N$  |
| Delsolină | $C_{25}H_{41}O_7N$  |
| Heteratisină | $C_{22}H_{33}O_5N$  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 203—204°C<br>$[\alpha]_D$+57° (cloroform) | *Delphinium consolida, ajacis,* diferite specii de *Aconitum* din Japonia | O. Keller (1910); L. N. Markwood (1924); W. Taylor și colab. (1954); E. Ochiai și colab. (1956) |
| p.t. 213—216°C<br>$[\alpha]_D$+52° (cloroform) | *Delphinium consolida* | L. N. Markwood (1924); F. Sparatare și colab. (1958) |
| p.t. 262—267°C<br>$[\alpha]_D$+40° (metanol) | *Aconitum heterophyllum* | W. A. Jacobs și L. C. Craig (1942); R. Aneja și S. W. Pelletier (1964) |

Scanned with OKEN Scanner

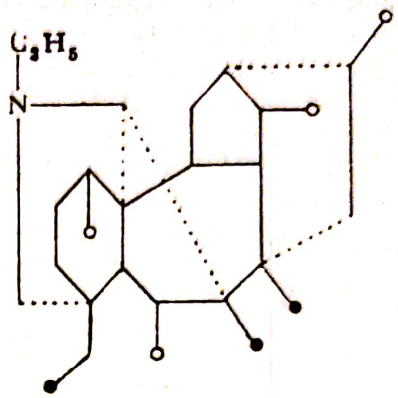
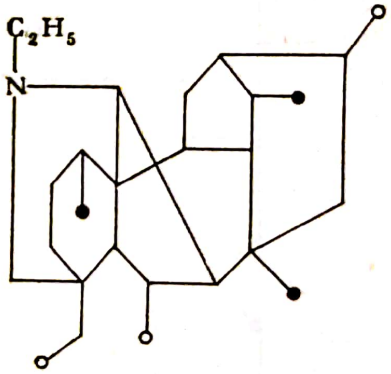
| Denumirea substantei | Formula chimică |
|---|---|
| Licoctonină (Delsină, Roilină) | $C_{25}H_{41}O_7N$  |
| Neolină | $C_{24}H_{39}O_6N$  |
| *Esteri*<br>Acetil-delcosină (Alcaloid B) | $C_{26}H_{41}O_8N$<br>ester al delcosinei cu acid acetic |
| Aconitină | $C_{34}H_{47}O_{11}N$<br>ester al aconinei cu acid acetic și acid benzoic |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 151—153°C<br>$[\alpha]_D$+51° (cloroform) | *Delphinium ajacis, barbeyi, consolida, oreophilum, semibarbatum, Inula royleana* | M. V. Hunter (1943, 1944); S. Iu. Iunusov și N. K. Abubakirov (1951); O. E. Edwards și M. N. Rodger (1959) |
| p.t. 162°C<br>$[\alpha]_D$+10° (etanol) | *Aconitum stoerckianum, napellus* | H. Schulze și G. Berger (1927); K. Wiesner și colab. (1960) |
| p.t. 193—195°C<br>$[\alpha]_D$+34° (etanol) | *Delphinium ajacis* | I. A. Goodson (1945) |
| p.t. 205°C<br>$[\alpha]_D$+19° (cloroform) | *Aconitum napellus, fauriei, grossedentatum, hakusanense, ibukiense, majimai, mokchangense, zuccarini*, și alte specii de *Aconitum* | P. L. Geiger și O. Hesse (1833); R. Majima și H. Suginome (1924); H. Suginome și S. Imato (1950); D. J. McCaldin și L. Marion (1959) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Ajacină | $C_{34}H_{48}C_9N_2$<br>ester al licoctoninei cu acid N-acetil-antranilic |
| Antranoil-licoctonină (Inulină) | $C_{32}H_{46}O_8N_2$<br>ester al licoctoninei cu acid antranilic |
| Avadcaridină | $C_{36}H_{51}O_{10}N_2$<br>ester al licoctoninei cu N-[-2-carboxifenil]-succinamida |
| Benzoil-aconină (Izaconitină, Picraconitină) | $C_{32}H_{45}O_{10}N$<br>ester al aconinei cu acid benzoic |
| Delfinină | $C_{33}H_{45}O_9N$<br>ester al delfoninei cu acizii acetic și benzoic |
| Delsemină | $C_{37}H_{53}O_{10}N_3$<br>ester al licoctoninei cu N-[2-carboxi-fenil]-(−)-metil-succinamida |
| Elatină | $C_{38}H_{50}O_{10}N_2$<br>ester al elatidinei cu N-[2-carboxifenil]-(−)-metil-succinimida |
| Jesaconitină | $C_{35}H_{49}O_{12}N$<br>ester al aconinei cu acid anisic și acid acetic |
| Licaconitină | $C_{36}H_{48}O_{10}N_2$<br>ester al licoctoninei cu N-[2-carboxifenil]-succinimida |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 154 °C (hidrat) $[\alpha]_D$ −49,50° (etanol) | *Delphinium ajacis* | O. Keller și O. Völker (1913); M. V. Hunter (1943, 1944); J. A. Goodson (1944, 1945) |
| p.t. 207 °C (perclorat) $[\alpha]_D$ +54° (metanol) | *Delphinium consolida, barbeyi, Inula royleana* | L. Marion și O. E. Edwards (1947); W. B. Cook și A. O. Beath (1952); O. E. Edwards și M. N. Rodger (1959) |
| p.t. 110—125 °C (hidrat) $[\alpha]_D$ +45° (etanol) | *Aconitum orientale* | A. D. Kuzovkov și P. S. Massagetov (1955) |
| p.t. 130 °C $[\alpha]_D$ +5° (etanol) | *Aconitum napellus* | W. R. Dunstan și E. F. Harrison (1893) |
| p.t. 198—200 °C $[\alpha]_D$ +25° (etanol) | *Delphinium staphisagria* | Brandes (1819); Lassaigne și Feneuelle (1819); W. A. Jacobs și L. Craig (1939); W. Schneider (1950, 1951, 1960); K. Wiesner și colab. (1959, 1960) |
| p.t. 121—124 °C (hidrat) $[\alpha]_D$ +43,27° (etanol) | *Delphinium semibarbatum, oreophilum, rotundifolium* | S.Iu. Iunusov și N.K. Abubakirov (1949, 1951, 1952); N. K. Abubakirov și S. Iu. Iunusov (1956) |
| p.t. 222—225 °C $[\alpha]_D$ +3° (cloroform) | *Delphinium elatum* | M. S. Rabinovici (1952, 1954); A. D. Kuzovkov și A. V. Bociarnikova (1958) |
| p.t. 131 °C $[\alpha]_D$ −17° (metanol) (perclorat) | *Aconitum sachaliense, yezoense, subcuneatum* | R. Majima și S. Mario (1924); H. Suginome și S. Imato (1950) |
| $[\alpha]_D$ +42° | *Aconitum licoctonum, gigas* | Dragendorff și Spohn (1884); H. Schulze și E. Bierling (1913); H. Suginome și K. Ohno (1950); R. C. Cookson și colab. (1954) |

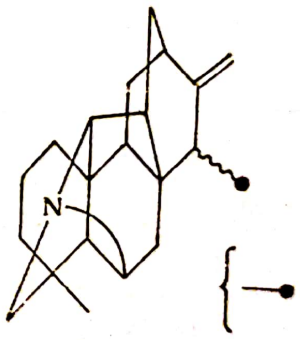
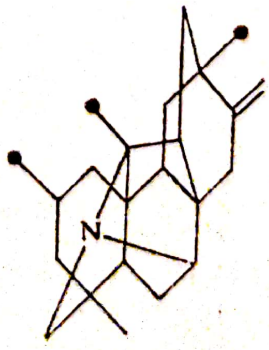
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Metil-licaconitină (Delse midină, Delartină) | $C_{37}H_{50}O_{10}N_2$<br>ester al licoctoninei cu N-[2-cárboxifenil]-(—)-metil-succinimida |
| Mezaconitină | $C_{33}H_{45}O_{11}N$<br>ester al mezaconinei cu acizii acetic și benzoic |
| Neopelină | $C_{33}H_{45}O_8N$<br>ester al neolinei cu acid acetic și benzoic |
| *Tipul hetisinei* | |
| Cobusină | $C_{20}H_{27}O_2N$<br>  |
| Hetisină | $C_{20}H_{27}O_3N$<br>  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 128°C<br>$[\alpha]_D$+49,1° (etanol) | *Delphinium elatum, brownii, semibarbatum, dyctiocarpum, oreophilum, rotundifolium, Inula royleana* | R. H. F. Manske (1938, 1946); J. A. Goodson (1943); S. Iu. Iunusov și N. Abubakirov (1949, 1950, 1951) |
| p.t. 208—209°C<br>$[\alpha]_D$+25,7°<br>(cloroform) | *Aconitum zuccarini, fischeri, manchurikum, excelsum* și alte specii de *Aconitum* | R. Majima și H. Suginome (1925); W. A. Jacobs și L. C. Craig (1942); H. Suginome și S. Imato (1950); R.B. Turner și colab. (1960) |
| p.t. 80°C | *Aconitum napellus* | H. Schulze și G. Berger (1924) |
| p.t. 268°C<br>$[\alpha]_D$+84° (cloroform) | *Aconitum sachaliense, lucidusculum, fischeri* | H. Suginome și F. Shimanouti (1940); H. Suginome și colab. (1950); T. Okamoto (1959) |
| p.t. 253—256°C<br>$[\alpha]_D$+13,7° (etanol) | *Aconitum heterophyllum* | W. A. Jacobs și L. C. Craig (1942); W. A. Jacobs și C. F. Huebner (1947); A. J. Solo și S. W. Pelletier (1960) |

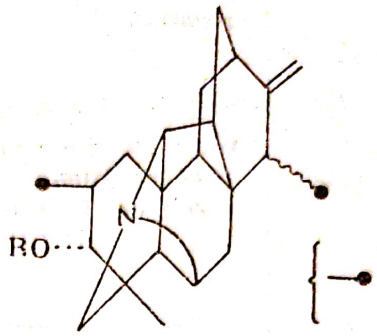
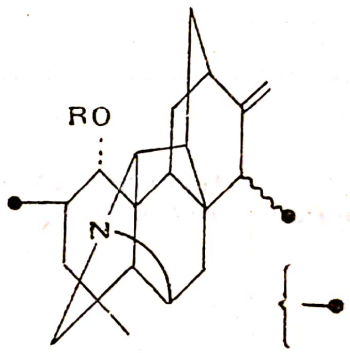
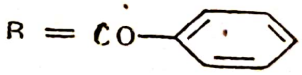
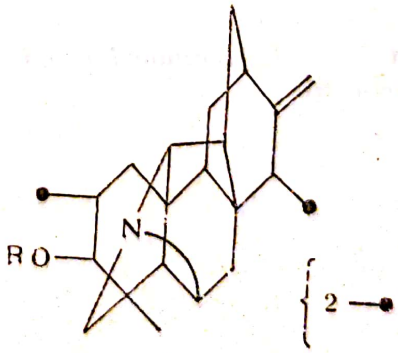
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Hipognavină | $C_{27}H_{31}O_5N$   sau     |
| Ignavină | $C_{27}H_{31}O_6N$  |

*Tabela 79 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 239—241 °C<br>$[\alpha]_D$ +127°<br>(metanol) | *Aconitum sanyoense* | E. Ochiai și colab. (1953);<br>S. Sakai (1958, 1959) |
| p.t. 226—228 °C<br>$[\alpha]_D$ +85° (etanol) | *Aconitum sanyoense, tasiromontanum, japonicum* | E. Ochiai și colab. (1952, 1956);<br>E. Ochiai și T. Okamoto (1959) |

Scanned with OKEN Scanner

## PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ŞI DOZARE

În general — excluzînd alcaloizii cu comportări deosebite — pentru izolarea lor se procedează în modul următor :

Materialul vegetal mărunţit se extrage cu apă. Alcaloizii, sub forma sărurilor solubile, trec astfel în soluţie. Prin alcalinizare cu hidroxizi alcalini sau amoniac se pun în libertate bazele care se pot izola apoi folosind una din următoarele căi :

Antrenarea cu vapori de apă pentru alcaloizii ce au o tensiune de vapori corespunzătoare, extracţia cu un solvent organic sau precipitarea cu unul din reactivii caracteristici.

Pentru extracţie se pot întrebuinţa : eterul de petrol, benzina, uleiul de parafină, benzenul, toluenul, cloroformul, tetraclorura de carbon, eterul, alcoolul amilic etc. În afara acestor solvenţi nemiscibili cu apa se poate lucra cu etanol, acetonă etc.

Alcaloizii pot fi precipitaţi cu o serie de reactivi caracteristici. Dintre substanţele anorganice : acizii obişnuiţi, combinaţii complexe ca iodomercuriatul de potasiu (reactivul Mayer), iodobismutatul de potasiu (reactivul Dragendorff), acidul hexacloroplatinic, acidul fosfowolframic (reactivul Scheibler), acidul fosfomolibdenic (reactivul Sonnenschein), acidul silicowolframic etc.

Acizii picric, stifnic, β-naftalensulfonic, dioxibenzoic, tanic etc., sînt cîţiva dintre reactivii organici de precipitare.

După izolare — cînd de obicei se obţine un amestec — se trece la purificarea lor folosindu-se metodele obişnuite în chimia organică — recristalizări, sublimări, distilări la presiunea obişnuită sau în vid, cromatografia etc. Uneori prezintă avantaje purificarea sărurilor.

În afara reacţiilor de precipitare pe care alcaloizii le dau cu reactivii amintiţi mai sus, ei dau şi reacţii de culoare. Nici acestea însă nu sînt absolut specifice şi trebuie folosite cu precauţie. Ca reactivi sînt folosiţi :

a) deshidratanţi, ex. $H_2SO_4$ ;

b) oxidanţi, ex. $HNO_3$, $HClO_4$ ;

c) oxidanţi în prezenţă de deshidratanţi, ex. $H_2SO_4 + HNO_3$ (reactivul Erdmann), $H_2SO_4$ + acid molibdenic (reactivul Fröhdes), $H_2SO_4$ + acid arsenic (reactivul Rosenthaler-Türk) etc. ;

d) aldehide în prezenţa deshidratanţilor : $H_2SO_4$ + formol ; $H_2SO_4$ + dimetilaminobenzaldehida etc.

Cromatografia pe hîrtie se utilizează de asemenea pentru separarea şi identificarea alcaloizilor. Ca un exemplu poate fi dată separarea alcaloizilor din *Cinchona* (J. D. Lussman şi colab., 1951).

Metoda cea mai simplă pentru dozarea alcaloizilor este cea alcalimetrică, avînd în vedere caracterul bazic al alcaloizilor (ex. pentru alcaloizii din *Lobelia*, G. R. Lynch şi N. Evers, 1939).

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece reacţia dintre alcaloizi şi mulţi dintre reactivii lor de precipitare (vezi mai sus) este cantitativă, ea se pretează pentru determinarea lor gravimetrică (ex. pentru hidrastină, C. G. van Arkel şi M. Meyst, 1952).

În cazuri mai rare se foloseşte activitatea optică a alcaloizilor, pentru dozarea lor polarimetrică.

Au fost puse la punct metode colorimetrice, cum ar fi cea a lui D. C. H. Adamson şi F. P. Handisyde (1946) pentru determinarea alcaloizilor din opiu, care are la bază reacţia de culoare a lui D. Rădulescu (1913). Sînt utilizate apoi metode spectrofotometrice (ex. pentru chinină, A. J. Loustalot şi C. Pagan, 1947), polarografice (H. F. W. Kirkpatrick, 1945, 1946, 1947), metode cromatografice (ex. pentru alcaloizii din *Cinchona*, A. Jindra şi J. Pohorsky, 1951) etc.

Pentru separarea şi identificarea alcaloizilor este folosită şi electroforeza pe hîrtie (P. Kariyone şi colab., 1953 ; C. L. Winek şi colab., 1963).

## IMPORTANŢĂ FIZIOLOGICĂ

Cercetările privind rolul fiziologic al alcaloizilor în plante sînt încă insuficiente pentru a permite concluzii de ordin general. E foarte probabil ca ei să nu fie substanţe de interes vital, întrucît nu au o răspîndire universală. Sînt cunoscute numeroase plante lipsite de alcaloizi şi acolo unde se găsesc în general sînt scoşi din circuitul metabolic.

Unii autori îi consideră ca o formă de eliminare a azotului rezultat din procesele catabolice. Nu s-a putut însă demonstra suficient de convingător că spre exemplu la o mărire a concentraţiei amoniacului s-ar forma alcaloizi.

Ţinînd seama de acţiunea toxică pe care o au asupra organismului animal, ei sînt consideraţi între altele şi ca substanţe de protecţie împotriva unor dăunători. Dar sînt cunoscute cazuri în care animalele consumă plante conţinînd alcaloizi ; astfel porumbeii se hrănesc cu fructele de *Atropa*. Cuscuta creşte pe diferite specii de *Conium*, *Nicotiana*, *Atropa*, *Solanum* etc. (Mirande, 1900 ; O. Gertz, 1915 ; A. Kinderman, 1928), ceea ce arată că plantele alcaloidofere nu sînt lipsite de paraziţi.

Alcaloizii au o acţiune activantă şi inhibitoare asupra unor procese enzimatice. Aşa spre exemplu nicotina inhibă efectul Pasteur (Fr. Dickens, 1936).

K. Ramshorn (1955, 1956) a observat că nicotina în anumite concentraţii favorizează, în altele inhibă creşterea coleoptilului de Avena, jucînd astfel rolul de auxină.

Nu s-a putut încă preciza dacă alcaloizii care dau uşor N-oxizi joacă sau nu un rol important în procesele de oxidoreducere din celule, aşa cum presupun unii cercetători (M. Polonovski şi Ch. Nitzberg, 1915 ; L. J. Areşkina, 1951 ş.a.).

## UTILIZĂRI PRACTICE

Alcaloizii au o largă întrebuinţare în terapeutică, folosindu-se activitatea lor biologică amintită în general la diferitele tipuri descrise.

Datorită toxicităţii accentuate a unora dintre ei sînt întrebuinţaţi în combaterea dăunătorilor (strichnină — animale nocive, nicotină — insecte etc.).

Fiind substanţe deseori optic active, cu caracter bazic pronunţat şi avînd tendinţa de a da săruri frumos cristalizate, alcaloizii sînt folosiţi la separarea unor amestecuri racemice în antipozii optici.

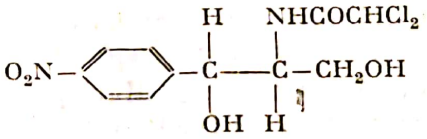
Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XXI

# NITRO- ŞI NITROZO-DERIVAŢI VEGETALI

Interesantă este apariţia în unele organe vegetale a unor substanţe conţinînd gruparea nitro, $-NO_2$. Nitroderivaţi vegetali au fost găsiţi pînă în prezent numai în cantităţi mici în unele plante superioare şi inferioare.

Primul nitroderivat găsit în regnul vegetal este **cloromicetina**, un antibiotic produs de *Streptomyces venezuelae* (J. Ehrlich şi colab., 1947).



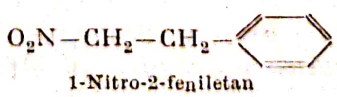
Cloromicetină

În plantele superioare a fost găsit mai întîi acidul β-nitropropionic, $O_2NCH_2CH_2COOH$, numit **acid hiptagenic** sau **hiptageninic** (K. Gorter, 1921; M. St. Carrie, 1935), care formează prin esterificare cu D-glucoză hiptagina şi karakina descrise în capitolul asupra glicozizilor (v. p. 818).

Acidul β-nitropropionic a mai fost găsit în *Indigofera endecaphylla* (M. P. Morris şi colab., 1954) şi în rădăcinile de *Viola odorata* (M. Pailer şi K. Novotny, 1958) şi izolat dintr-un antibiotic produs de *Aspergillus flavus* şi *oryzae* (M. T. Bush şi colab., 1951; S. Nakamura şi C. Shimoda, 1956). A mai fost identificat în mediile de cultură de *Penicillium atrovenetum* (H. Raistrick şi A. Stössl, 1958).

În *Indigofera endecaphylla* acidul β-nitro-propionic se găseşte sub formă de di-, tri- şi tetraesteri ai D-glucopiranozei numiţi endecafiline (R. A. Finnegan şi colab., 1963).

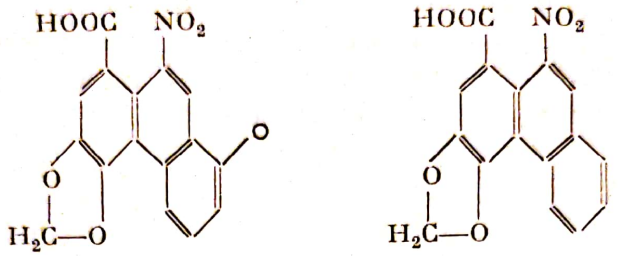
Din uleiul eteric din lemnul şi scoarţa de *Ocotea pretiosa* şi *Aniba canelilla* a fost izolat **1-nitro-2-feniletanul**, un ulei cu miros de scorţişoară



1-Nitro-2-feniletan

(p.f.$_{14}$ 130—135 °C, $d_{25}^{15}$ 1,122, $n_D^{25}$ 1,527) (O. R. Gottlieb şi M. T. Magalhães, 1959).

În rădăcinile de *Aristolochia clematitis*, *rotunda*, *longa*, *sipho*, *Kaempferi*, *indica* şi *reticulata* au fost găsiţi doi derivaţi nitraţi cu nucleu fenantrenic, **acidul aristolochic I şi II** (A. Frickhinger, 1851; J. Pohl, 1892;

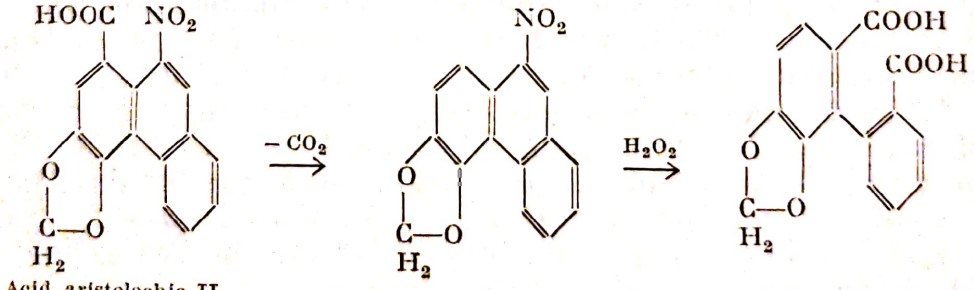



Acid aristolochic

A. Castille, 1922; M. Tomita şi S. Kura, 1957; R. T. Coutts şi colab., 1957). Constituţia definitivă a acestor nitroderivaţi a fost stabilită abia mai recent (M. Pailer şi colab., 1956, 1958, 1965).

Acidul aristolochic I formează din amestec dimetilformamidă — etanol, 1 : 6, ace portocalii (p.t. 281—286°C, desc.). Acidul aristolochic II s-a putut obţine numai ca produs brut, necristalizat, de culoare galbenă.

Acidul aristolochic II este degradat prin decarboxilare într-un nitroderivat şi acesta prin tratare cu $H_2O_2$ în mediu alcalin în acid metilendioxidifenilcarboxilic



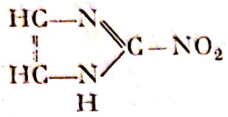

Acid aristolochic II

Acid metilendioxidifenilcarboxilic

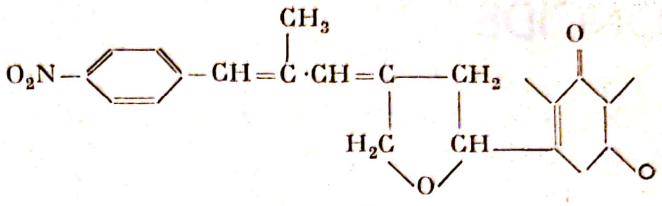
Acizii aristolochici par să fie genetic înrudiţi cu alcaloidul magnoflorina, găsit de asemenea în rădăcinile de *Aristolochia* sp. (M. Tomita şi S. Kura, 1957; M. Pailer şi G. Pruckmayr, 1959).

În mediile de cultură a unor microorganisme au fost găsite, în afară de cloromicetina menţionată mai sus, şi alţi nitroderivaţi cu acţiune

antibiotică. Astfel de derivaţi sînt **azamicina** (p.t. 284 °C, desc.), care este un 2-nitro-imidazol (S. Nakamura, 1955), şi **aureotina** (p.t. 158°)



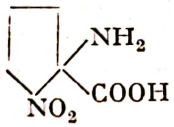
Azamicină



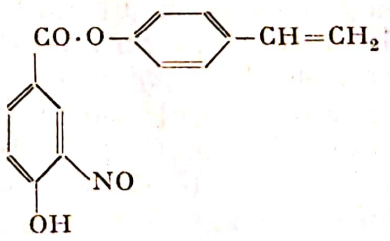
Aureotină

izolată din mediile de cultură de *Streptomyces thiolutens* (Y. Hirata şi colab., 1961).

Mai recent a fost identificat în mediile de cultură de *Aspergillus wentii* **acidul-1-amino-2-nitro-ciclopentan-carboxilic** (B.F. Burrows şi colab., 1965).



În mediile de cultură a unor specii noi de *Streptomyces* a fost găsit un pigment numit **feroverdină**, constituit din două resturi de ester p-vinil-fenilic al acidului 3-nitrozo-4-hidroxibenzoic, legate de un atom de fier bivalent. Produsul pare să fie primul nitrozoderivat întîlnit pînă în prezent în natură (A. Ballio şi colab., 1962).



Datorită scheletelor variate pe care se găseşte grefată gruparea nitro în nitroderivaţii naturali, izolarea şi separarea se face după metode variabile de la caz la caz. La identificare pot servi reacţii caracteristice nitroderivaţilor.

Nitroderivaţi izolaţi din mediile de cultură a unor microorganisme, cum este cloromicetina, se utilizează ca antibiotice în medicină. Ei se prepară în industria chimico-farmaceutică prin sinteză.

Capitolul XXII

# SUBSTANŢE ANTIBIOTICE DIN PLANTE SUPERIOARE. FITONCIDE

În plantele superioare au fost găsite numeroase substanţe antiseptice care distrug sau împiedică dezvoltarea microorganismelor. Aceasta explică folosirea încă în antichitate a anumitor plante în combaterea unor boli care sînt — după cum ştim astăzi — cauzate de microorganisme.

Substanţele naturale care manifestă acţiune împotriva microorganismelor poartă denumirea de substanţe antibiotice. Cele găsite în plantele superioare nu se deosebesc principial de antibioticele secretate de microorganisme în mediile de cultură, dar acţiunea lor este în general mai slabă decît a acestora din urmă. Atît unele cît şi celelalte reprezintă produşi ai metabolismului şi sînt substanţe cu structură chimică foarte variată. În cazuri rare s-a găsit aceeaşi substanţă antibiotică într-o plantă superioară şi în mediul de cultură al unui microorganism. Astfel citrinina (v. p. 2 736) găsită în frunzele de *Crotolaria crispata* este produsă şi de *Penicillium citrinum*, iar antibioticul ftiocol produs de *Mycobacterium tuberculosis* este izomer cu plumbagina (v. p. 2 738) din *Plumbago europea*.

Deoarece antibioticele secretate de microorganisme nu sînt considerate ca făcînd parte din compoziţia lor chimică, producerea lor depinzînd în largă măsură de condiţiile existente în mediile de creştere şi deoarece studiul acestor antibiotice constituie azi în primul rînd o preocupare a biochimiei medicale, vor fi considerate în acest capitol numai substanţele antibiotice găsite în plantele superioare.

Din numeroasele cercetări efectuate în ultimele decenii rezultă că substanţele cu acţiune antibiotică sînt foarte răspîndite în plantele superioare (M. M. Şemiachin şi A. S. Hohlov, 1949 ; A. V. Tulcinskaia, 1960). Unele din aceste substanţe care sînt volatile au fost numite fitoncide (B. P. Tochin, 1948, 1951). S-au efectuat cercetări mai sistematice asupra substanţelor antibiotice îndeosebi la *Angiospermae* (E. M. Osborn, 1943 ; N. Atkinson, 1946 ; C. F. Spencer şi colab., 1947 ; N. J. Carlson, 1948 ; C. J. Bishop şi R. E. Mc. Donald, 1951 ; E. Freerksen şi K. Bönicke, 1951 ; J. E. Hughes, 1952 ; A. G. Winter şi L. Willecke, 1953 ; O. G. Lihoviţev, 1957 etc.).

Pînă în prezent nici o substanţă antibiotică găsită în plantele superioare nu a dobîndit importanţă practică mai mare în combaterea microorganismelor patogene pentru om, dar există numeroase indicaţii că aceste substanţe ar putea fi importante în apărarea plantelor împotriva microorganismelor fitopatogene (G. W. Irving şi colab., 1945 ; J. E. Little şi K. K. Grubaugh, 1946).

Se constată în general că extractele obţinute din organele multor plante conţin principii antibiotice, de multe ori neidentificate, care manifestă activitate specifică faţă de microorganisme. Cîteodată extractele diferitelor organe ale aceleiaşi plante sînt în aceeaşi măsură nocive pentru aceleaşi microorganisme, în alte cazuri extractele se comportă diferit, unele arătînd o activitate mai slabă decît altele sau sînt chiar inactive. De multe ori extractele din diferitele organe ale aceleiaşi plante se comportă diferit faţă de diferitele microorganisme. Cantitatea principiilor antibiotice din organele vegetale tinere este adeseori mult diferită de cea din organele îmbătrînite.

Se cunosc cazuri în care numeroase plante din acelaşi gen manifestă activitate antibiotică similară, în alte cazuri se constată diferenţe mari chiar în sînul speciilor (E. M. Osborn, 1943 ; E. H. Lucas şi R. W. Lewis, 1944).

S-a constatat la multe extracte vegetale prezenţa simultană a unor substanţe care inhibă şi a unor substanţe care stimulează creşterea microorganismelor, ceea ce îngreunează aprecierea valorii biologice a extractelor brute neprelucrate (F. Boas, 1934 ; L. E. Hayes, 1946).

S-a crezut mai de mult că acţiunea antibiotică a extractelor vegetale s-ar datora prezenţei unor substanţe cu structură fenolică şi chinonică, despre care se ştie că sînt în cantitate mică larg răspîndite în regnul vegetal, mai tîrziu s-au găsit însă şi numeroase alte substanţe cu acţiune antibiotică.

Deoarece existenţa unor substanţe antibiotice în plantele de cultură poate avea importanţă practică în alimentaţia omului şi a animalelor, cît şi în problema rezistenţei culturilor faţă de microorganisme, vor fi considerate mai întîi substanţele antibiotice cu structură cunoscută din aceste plante.

Usturoiul (*Allium sativum*) şi ceapa (*Allium cepa*) sînt unele din plantele cultivate cunoscute încă mai de mult ca fiind purtătoare de substanţe antibiotice, respectiv de precursori ai acestora. Principiul activ antibiotic al usturoiului este alicina, care ia naştere în urma hidrolizei enzimatice a aliinei (vol. I, p. 240). Alicina inhibă în diluţie de 1 : 250 000 dezvoltarea multor bacterii Gram-pozitive şi Gram-negative (C. J. Cavallito şi J. Bailey, 1944). În ceapă au mai fost găsite „alicine" care au în locul grupărilor alilice grupări metil, propil sau propilen (M. Fujiwara şi colab., 1956).

În ceapa măcinată apare în urma unei hidrolize enzimatice a dihidro-aliinei substanţa antibiotică tetrahidro-alicina (vol. I, p. 240) şi în urma hidrolizei sulfoxidului de S-metil-cisteină substanţa antibiotică dimetiltiosulfinatul (vol. I, p. 236). Aceste substanţe antibiotice inhibă în diluţie pînă la 1 : 1 600 000 creşterea multor microorganisme,

ca de exemplu *Staphylococcus aureus*, *Brucella abortus*, *Colletotrichum circinans* şi multe alte bacterii patogene Gram-pozitive (C. F. Huddleson şi colab., 1944; C. S. Pederson şi P. Fischer, 1944).

Din *Allium schoenoprasum* s-a obţinut prin antrenare cu vapori de apă şi extragere cu eter o substanţă antibiotică cu structură necunoscută, care inhibă creşterea microorganismului *Mycrobacterium tuberculosis* (K. C. Gupta şi R. Viswanathan, 1955).

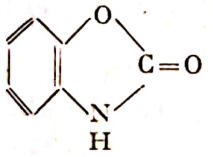
Toate soiurile de *Allium* conţin şi o serie de fitoncide, încă neidentificate (I. F. Huddleson şi colab., 1944; I. Torpzev şi I. Kamner, 1946; J. C. Walker şi colab., 1948).

În coaja de ceapă au fost găsiţi acid protocatehic (v. p. 1 928), catechină (v. p. 1 188) şi quercetină (v. p. 899), care manifestă toate acţiune antimicrobiană (S. Kuroda, 1954).

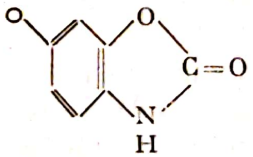
În plantulele de secară a fost găsită **benzoxazolona** (BOA), care este activă contra mucegaiului *Fusarium nivale* (A. I. Virtanen şi P. K. Hietala, 1955). Substanţa nu există în seminţele negerminate, dar apare la germinare după începerea procesului de fotosinteză, ajungînd pînă la concentraţia maximă de 0,06—0,1%, calculat la materia proaspătă (A. I. Virtanen şi colab., 1957). Această concentraţie este suficientă pentru a opri dezvoltarea mucegaiului *Fusarium nivale*.

Există indicaţii că benzoxazolona s-ar găsi şi în alte plante. Constituţia ei a fost dovedită prin sinteză din o-aminofenol şi uree.

Din plantule de grîu şi porumb a fost izolată 6-metoxi-benzoxazolona (numită şi coixol), care manifestă acţiune antibiotică faţă de *Fusarium nivale* şi *Sclerotinia trifoliorum* (P. S. Loomis, 1956; A. I. Virtanen şi colab., 1956/57). Substanţa are şi proprietăţi insecticide, Constituţia ei a fost dovedită prin sinteză din m-dihidroxiazobenzen.



Benzoxazolonă



6-Metoxi-benzoxazolonă

S-a demonstrat că benzoxazolona şi 6-metoxi-benzoxazolona iau naştere din agliconul unor glicozizi benzoxazinonici în urma hidrolizei acestora urmată de transformarea heterociclului benzoxazinonic, care este format din şase atomi, în heterociclul benzoxazolonic cu cinci atomi prin pierderea atomului $C_2$ (vezi glicozizi, p. 822).

Tomatele (fructe) conţin ca principiu activ contra mucegaiului *Fusarium oxysporum*, *f. liycopersici* tomatidina, care reprezintă agliconul glicozidului tomatina (v. p. 1 168) (G. W. Irving, 1947). Se pare că în tomate există şi alte substanţe antibiotice (J. W. Conner, 1946). Substanţele antibiotice din tomate au fost numite mai întîi licopersicină. Extractele apoase din fructele de tomate inhibă şi dezvoltarea multor bacterii, ca *Bacillus subtilis*, diferite var. de *Salmonella*, *Shigella* şi altele.

S-a găsit că 2-hexen-1-alul (aldehida frunzelor, p. 1 376), care este eliminată probabil de frunzele tuturor plantelor manifestă acţiune bacte-

ricidă și fungicidă, avînd totodată și proprietăți de substanță de creștere (H. Schildknecht și G. Rauch, 1961).

În mac s-au găsit substanțe antibiotice care inhibă creșterea microorganismelor *Micrococcus luteus* și *Mycobacterium citreum* (F. F. Kanustinski, 1950).

Din morcovi se extrage cu alcool 70% sau cu eter un complex de substanțe cu proprietăți antibiotice, printre care au fost identificați acizii benzoic (v. p. 1 422), p-hidroxibenzoic (v. p. 1 426), vanilinic (v. p. 1 430), ferulic (v. p. 1 424), cafeic (v. p. 1 424), și clorogenic (vol. I, p. 427) și α-pinenul (v. p. 1 455) (P. De Lacy și A. I. Virtanen, 1957).

Acizii clorogenic și cafeic găsiți în cartofii albi, conferă probabil cartofilor rezistență contra fungiilor *Helminthosporum carbonum* și altor fungii (J. Kut și colab., 1955).

S-a constatat că uleiurile vegetale inhibă dezvoltarea multor microorganisme (G. Mazzetti, 1928; K. B. Lehmann, 1931; E. E. Clayton și H. H. Foster, 1931; K. Lembach, 1947 etc.). Activitatea antibiotică a uleiurilor vegetale se datorește în primul rînd acizilor grași nesaturați respectiv produșilor lor de autooxidare (vol. I, p. 356) și se manifestă îndeosebi față de bacterii Gram-pozitive (E. Kodicek și A. N. Worden, 1944; O. Wyss și colab., 1945; S. Bergström și colab., 1946; B. Humfeld, 1947).

În trifoiul roșu se găsește o substanță activă împotriva mucegaiurilor *Sclerotina*, identificată a fi flavona pratol (v. p. 916) (A. I. Virtanen și colab., 1957/58).

Alilsenevolul (v. p. 832) care se găsește în numeroase plante liber sau sub formă de glicozid, ca de exemplu în *Tropaeolum majus* și *Lepidium sativum*, manifestă acțiune antibiotică pînă la diluția de 1 : 6 000 000 (A. G. Winter, 1957).

Multe din plantele medicinale conțin substanțe cu acțiune antibiotică. Interesante din acest punct de vedere sînt îndeosebi o serie de plante medicinale din China (D. V. Lebedeva, 1950). Substanțe cu acțiune antibiotică ridicată, încă neidentificate, au fost semnalate în *Padus racemosa* (B. S. Drabkin, 1954; G. I. Meerov, 1954).

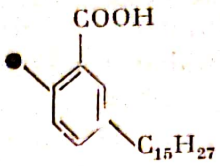
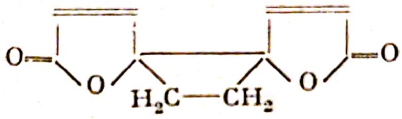
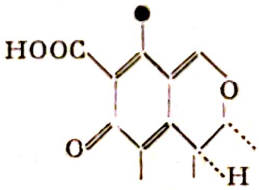
S-au găsit substanțe antibiotice și în lemnul unor arbori, cum sînt de exemplu tujaplicinele (v. p. 1 791), din lemnul de *Thuja plicata*, care manifestă acțiune bacteriostatică, fungistatică și fungicidă. Activitate ridicată prezintă îndeosebi β- și γ-tujaplicina. Concentrația în substanțe antibiotice este mai mică în centrul lemnului și sporește spre părțile periferice (L. F. Hawley și colab., 1924; A. M. Sowder, 1929; K. Kitajima, 1933; C. M. Southam, 1946; J. Gripenberg și colab., 1948).

Majoritatea stilbenilor (v. p. 1 329) găsiți în lemnul unor arbori sînt substanțe fungicide. Acțiune antibiotică ridicată prezintă îndeosebi pinosilvina (v. p. 1 370).

Activitate antibiotică manifestă și alte substanțe identificate și neidentificate, din diferite organe vegetale ca de ex. în seminețele unor *Umbelliferae* (L. Ferenczy, 1957). În tabela 80 sînt date de asemenea

*Tabela*

**Substanţe antibiotice din plante superioare**
**(în ordine**

| Denumirea substanţei | Formula chimică | Constante fizice |
|---|---|---|
| Acid anacardic |  (poziţia celor 2 duble legături în catena laterală neprecizată) | cristalin p.t. 34—35 °C |
| Acid nordihidroguaja-retic | Lignan (p. 1 910) | |
| Acid parasorbic | Lactonă (p. 1 884) | |
| Anemonină |  | prisme sau ace (alcool) p.t. 158°C |
| Citrinină |  | ace sau prisme (alcool) p.t. 175—179 °C (desc.) $[\alpha]_D^{18}$ −37,5° (alcool) |
| Datiscetină | flavonă (p. 940) | |
| Dicumarină (Dienmarină) | cumarină (p. 1 813) | |
| Humulonă | cetonă (p. 1 654) | |
| Juglonă | benzochinonă (p. 1 219) | |
| Cavaină | lactonă (p. 1 888) | |

(în afara celor citate în text)
alfabetică)

| Planta în care a fost găsită | Acțiune antibiotică manifestată față de | Autori |
|---|---|---|
| *Anacardium occidentale* | bacterii Gram-pozitive și negative, mycobacterii, mucegaiuri, drojdii | G. Städeler (1847); S. Ruhemann și S. Skinner (1887); N. M. Patel și M. S. Patel (1938); F. W. Eichbaum (1946); W. F. Symes și C. R. Dawson (1953) |
| *Larrea divaricata* (frunze) | bacterii Gram-pozitive și negative | C. W. Waller și O. Gisvold (1945) |
| *Sorbus aucuparia* (fructe) | *Stroph. aureus, Trypanosoma equiperdum* | A. W. Hoffmann (1859); O. Doebner (1894); R. Kuhn și colab. (1943); E. L. McCawley și colab. (1946) |
| *Anemone pulsatilla* (*pratensis*); diferite *Ranunculaceae* | bacterii Gram-pozitive și negative, mycobacterii, mucegaiuri, drojdii | Heyer (1780); H. Beckurts (1892); E. L. McCawley și colab. (1946); H. Baer și colab. (1946); L. Zechner și H. Wohlmuth (1945) |
| *Crotolaria crispata* | bacterii Gram-pozitive | A. C. Hetherington și H. Raistrick (1931/32); R. K. Hill și L. A. Gordella (1964) |
| *Datisca cannabia* | *Stroph. aureus, Bac. anthracis* | E. M. Osborn și colab. (1948) |
| *Coumarouna odorata* și *oppositifolia, Melilotus officinalis, Trifolium pratense* | bacterii Gram-pozitive | A. Goth (1945) |
| *Humulus lupulus* | bacterii Gram-pozitive, mycobacterii, mucegaiuri, drojdii | H. D. Michener și colab. (1948); A. J. Salle și colab. (1948); Y. Chin și colab. (1949); J. G. Lewis și colab. (1949) |
| *Juglans*, diferite specii | bacterii Gram-pozitive și negative, mucegaiuri | A. Brissemoret și colab. (1903, (1917) |
| *Piper methysticum* | gonococi | H. Leclerc (1937); H. Veldstra și E. Havinga (1945) |

Scanned with OKEN Scanner

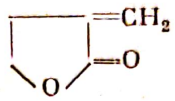
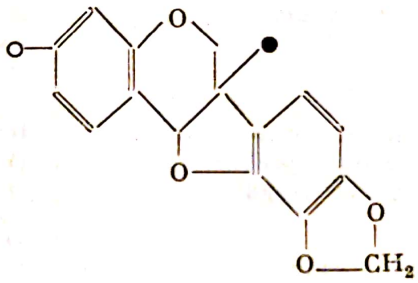
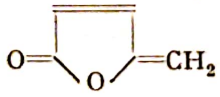
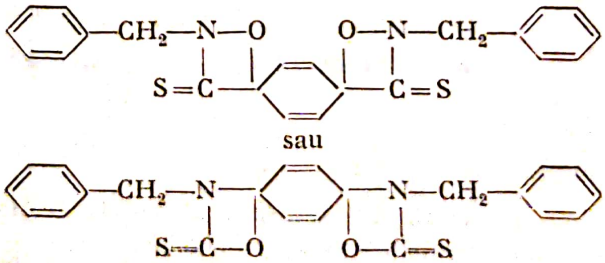
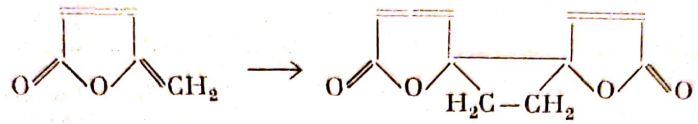
| Denumirea substanței | Formula chimică | Constante fizice |
|---|---|---|
| Lupulonă | cetonă (p. 1 654) | |
| α-Metilen-butiro-lactonă |  | p.f.$_2$ 57—60 °C |
| Pinosilvină | stilben (p. 1 370) | |
| Pisatină |  | p.t. 72 °C<br>$[\alpha]_{578}^{20}$ +280° |
| Plumbagină | chinonă (p. 1 248) | |
| Protoanemonină |  | ulei<br>p.f.$_8$ 68 °C |
| Pterigospermină |  <br>sau<br> | cristale (alcool)<br>p.t. 15 °C |
| Quercetină | flavonă (p. 960) | |
| Reină | chinonă (p. 1 270) | |

*Tabela 80 (continuare)*

| Planta în care a fost găsită | Acțiune antibiotică manifestată față de | Autori |
|---|---|---|
| *Humulus lupulus* | bacterii Gram-pozitive, mycobacterii, mucegaiuri, drojdii | ca mai sus la humulonă |
| *Erythronium americanum* | bacterii | Ch. J. Cavallito și Th. H. Haskell (1946) |
| *Pinus* diferite soiuri | bacterii Gram-pozitive și negative, fungii | K. O. Frykholm (1945) ; E. Rennerfelt (1945) |
| *Pisum sativum* (semințe) | fungii | D. R. Perrin și W. Bottomley (1961/62) |
| *Plumbago* diferite soiuri, *Drosera* diferite soiuri | bacterii Gram-pozitive, mycobacterii, mucegaiuri | L. De Saint-Rat și colab. (1946) |
| *Ranunculus* diferite soiuri ; *Anemone pulsatilla* ; *Clematis* diferite soiuri | bacterii Gram-pozitive și negative, mucegaiuri, drojdii | Y. Asahina și A. Fujita (1922) ; F. B. Kipping (1935) ; H. Baer și colab. (1946) ; M. Holden și colab. (1947) ; J. F. Rudacov (1952) |
| *Moringa pterygosperma* | bacterii Gram-pozitive, mycobacterii | R. R. Rao și colab. (1946, 1950) ; P. L. N. Rao și P. A. Kurup (1954/55) |
| numeroase plante | diferite bacterii, la pH $<7,0$, mycobacterii, mucegaiuri | F. Bustinza și A. C. Lopez (1946) ; J. Naghski și colab. (1947) |
| *Cassia* diferite soiuri și alte plante | bacterii Gram-pozitive și negative, mycobacterii | W. J. Robbins și colab. (1947) ; F. Kavanaugh (1947) |

cîteva substanţe cu structură cunoscută care prezintă acţiune antibiotică mai ridicată, găsite în alte plante decît cele menţionate mai sus.

Protoanemonina din *Ranunculus septentrionales* se dimerizează prin şedere în contact cu aerul dînd anemonină (M. Bernard şi M. J. Metzger, 1960)



Protoanemonină — Anemonină

S-au înregistrat proprietăţi antibiotice şi la unii derivaţi ai clorofilei, solubili în apă (L. W. Smith, 1944; H. I. Carlson şi colab., 1948).

S-a observat în ultimele două decenii că extractele obţinute din licheni prezintă acţiune antibiotică, îndeosebi faţă de bacteriile Gram-pozitive. Cercetări mai exacte au dovedit că acţiunea antibiotică se datoreşte unei serii întregi de substanţe ce se găsesc în licheni, cum sînt unii acizi graşi, depside, depsidone, dibenzofurani şi altele (P. R. Burkholder şi colab., 1944; M. Asano şi Y. Kameda, 1945; A. Stoll şi colab., 1947, 1950; G. T. Barry şi colab., 1947; A. Marshak şi colab., 1947; K. Shibata şi colab., 1947—1954; K. O. Vartia, 1950; F. Bustinza, 1953; A. I. Virtanen şi colab., 1954/55; M. A. Litvinov şi K. A. Rasadina, 1958).

Una din substanţele cu activitate antibiotică mai ridicată din licheni este acidul usnic (v. p. 1 810) şi derivaţi ai acestuia, care inhibă chiar în diluţii mari dezvoltarea microorganismelor *Mycobacterium tuberculosis hominis* şi *Staphylococcus aureus*. Alte substanţe cu acţiune antibiotică din licheni sînt date în tabela 81 (după K. Shibata şi Y. Miura, 1948/49).

*Tabela 81*

**Substanţe antibiotice găsite în extracte din licheni**

*Acizi şi lactone*

Acid caperatic (vol. I, p. 446)
Acid L-dihidroprotolichesterinic (p. 1 884)
Acid L-lichesterinic (p. 1 880)
Acid protolichesterinic (p. 1 884)
Acid rangiformic (vol. I, p. 440)

*Triterpenoide*

Celastronă (p. 1 754)
Pristimerină (p. 1 772)
Zeorină (p. 1 784)

*Antrachinone*

Endocrocină (p. 1 260)

*Dibenzofurani*

Acid didimic (p. 1 808)
Strepsilină (p. 1 810)

*Depside*

Acid anziaic (p. 1 200)
Acid boninic (p. 1 200)
Acid divaricatic (p. 1 200)
Acid lecanoric (p. 1 202)
Acid olivetoric (p. 1 202)
Acid perlatolic (p. 1 204)
Acid ramalinolic (p. 1 204)
Acid sferoforic (p. 1 204)
Atranorină (p. 1 208)

*Depsidone*

Acid fumarprotocetrarie (p. 1 215)
Acid lobaric (p. 1 212)
Acid psoromic (p. 1 215)
Acid salazinic (p. 1 216)
Panarină (p. 1 216)

Scanned with OKEN Scanner

Recent au fost izolate din *Genipa americana* substanţele antibiotice numite **acid genipic** şi **acid genipinic** (W. H. Tallent, 1965).

Organele subterane ale unor plante, cum sînt nodozităţile leguminoaselor, tuberculele orchideelor, rădăcinile de *Aucuba japonica* şi altele, secretează substanţe antibiotice ce inhibă dezvoltarea microflorei din sol (N. Bernard, 1911; P. Nobécourt, 1928; D. W. Thorne şi P. E. Brown, 1937; G. Winter şi L. Willecke, 1951).

Acţiunea antibacteriană a fitoncidelor eliminate de frunzele multor plante se datoreşte în primul rînd unor aldehide (S. S. Skorţov, 1960).

Din *Simaruba glauca* şi din fructele de *Perriera madagscariensis* a fost izolată glaucarubina (p.t. 255 °C, $[\alpha]_D$ + 45°), o substanţă amară cu acţiune puternică amoebicidă, cu structură încă incomplet lămurită (A. C. Cuckler, 1958; J. Druey, 1960; J. Polonsky şi colab., 1961; 1964).

## PRINCIPII DE IDENTIFICARE, IZOLARE ŞI DETERMINARE

Pentru a pune în evidenţă prezenţa unor substanţe antibiotice în plantele superioare, ţesuturile vegetale sau extractele lor se aduc în contact cu culturi de microorganisme (microorganisme-test) şi se urmăreşte dezvoltarea lor. Prin această metodă se poate aprecia şi gradul de toxicitate al substanţei faţă de diferitele microorganisme.

Datorită structurii foarte variate a substanţelor antibiotice, metodele de extragere, purificare şi dozare variază de la caz la caz, fiind specifice grupei de compuşi din care face parte substanţa. Multe din substanţele antibiotice se extrag din materia vegetală cu apă, alcool 70% sau eter.

Pentru dozarea benzoxazolonei a fost indicată o micrometodă care se bazează pe absorbţia în UV la 257 mμ (A. I. Virtanen şi colab., 1957).

## ROL FIZIOLOGIC

După cum s-a mai amintit, substanţele antibiotice joacă probabil un rol — încă insuficient precizat — în apărarea plantelor contra microorganismelor fitopatogene.

## IMPORTANŢĂ PRACTICĂ

Extracte din plante bogate în substanţe cu activitate antibiotică ridicată, ca cele din usturoi şi ceapă, sînt utilizate în combaterea microorganismelor patogene.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XXIII

# INSECTICIDE VEGETALE

În numeroase plante au fost găsite substanţe organice cu structură foarte variată, care manifestă proprietăţi insecticide, ceea ce permite gruparea lor sub denumirea de insecticide vegetale.

Primele substanţe insecticide cunoscute sînt cele din florile de *Chrysanthemum* sau *Pyrethrum cinerariaefolium* şi *coccineum*. Sub numele de „pulbere insecticidă persiană" se cunoştea în Europa, în sec. XIX, un material insecticid adus din Persia, unde acesta se prepara din florile de *Chrysanthemum*. În Europa *Chrysanthemum* a fost cultivat la început în Dalmaţia (C. B. Gnadinger, 1945).

În florile de *Chrysanthemum* au fost găsite mai întîi două substanţe insecticide, piretrina I şi II (R. Yamamoto, 1922; H. Staudinger şi L. Ruzicka, 1924). Mai tîrziu s-a dovedit că ele nu sînt unitare, ci formate fiecare din 2 componente, astfel încît principiile active din *Chrysanthemum* reprezintă de fapt un amestec din patru substanţe, numite **piretrină I şi II şi cinerină I şi II** (J. Fujitani, 1909; R. Yamamoto, 1919, 1923; F. B. La Forge şi W. F. Barthel, 1947). Pentru piretrine, cinerine şi derivaţii lor, a fost propusă denumirea colectivă de retrine (S. H. Harper, 1950).

În florile tinere de *Chrysanthemum* predomină piretrina I şi cinerina I, în cele mai bătrîne piretrina II şi cinerina II (M. Covello, 1939). Cantitatea cea mai mare de piretrină şi cinerină se găseşte în vîrfurile petalelor (C. B. Gnadinger şi colab., 1930; J. T. Martin şi F. Tattersfield, 1934).

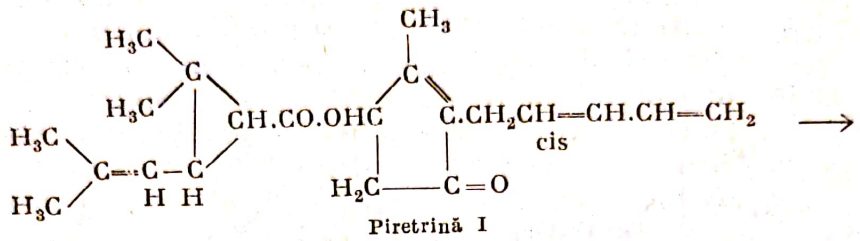
În triploidele de *Chrysanthemum cinerariaefolium* se găseşte o cantitate mai mare de piretrine decît în di- şi tetraploide (Y. Tominaga şi A. Yokohata, 1959).

Mai nou au fost găsite piretrine şi în florile de *Peonia albiflora* (I. Chamielewska şi Z. Kasprsyk, 1962).

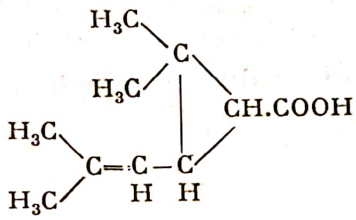
Scanned with OKEN Scanner

Atît piretrinele cît şi cinerinele sînt esteri, care se scindează prin hidroliză într-un cetoalcool ciclic nesaturat, piretrolonă respectiv cinerolonă, şi un acid ciclic mono- respectiv dicarboxilic, numit acid crisantemum-mono- respectiv dicarboxilic (F. B. La Forge şi colab., 1944/45).

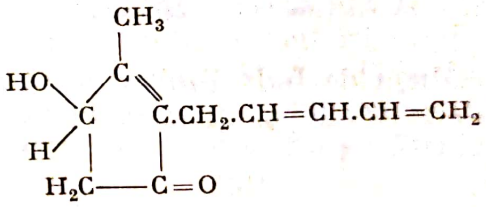
Piretrina I dă prin hidroliză acid crisantemum-monocarboxilic şi piretrolonă



Piretrină I

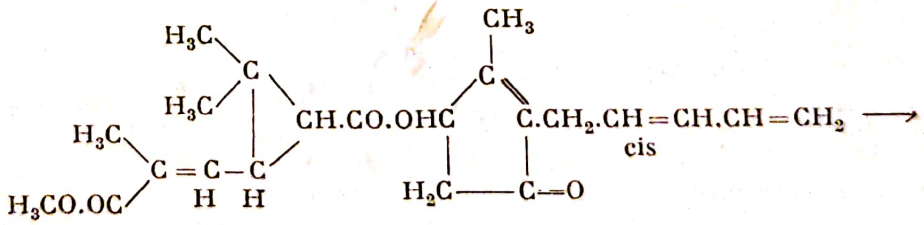


Acid crisantemum-monocarboxilic

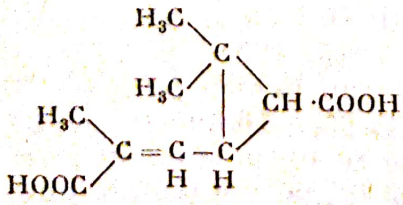


Piretrolonă

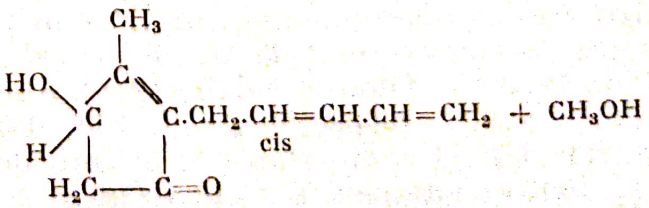
Hidroliza piretrinei II duce la acid crisantemum-dicarboxilic, piretrolonă şi metanol



Piretrină II

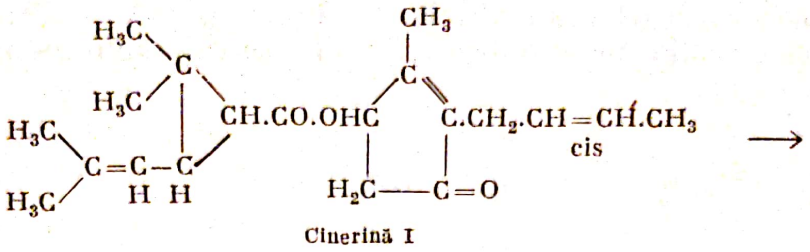


Acid crisantemum-dicarboxilic

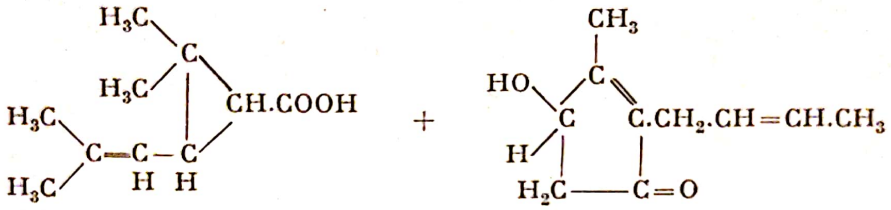


Piretrolonă Metanol

Prin hidroliza cinerinei I se obține acid crisantemum-monocarboxilic și cinerolonă

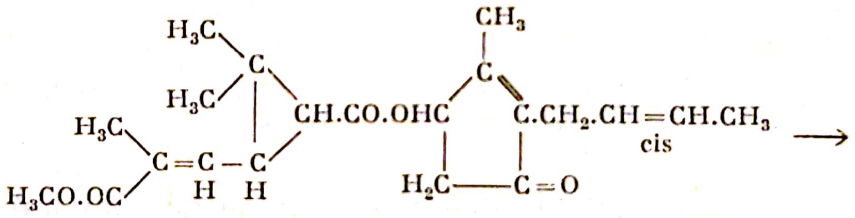



Cinerină I

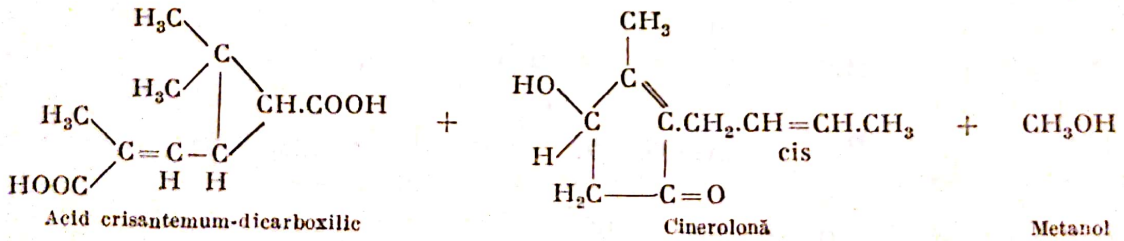



Acid crisantemum-monocarboxilic + Cinerolonă

Produșii de hidroliză ai cinerinei II sînt acidul crisantemum-dicarboxilic, cinerolonă și metanol




Cinerină II




Acid crisantemum-dicarboxilic + Cinerolonă + Metanol

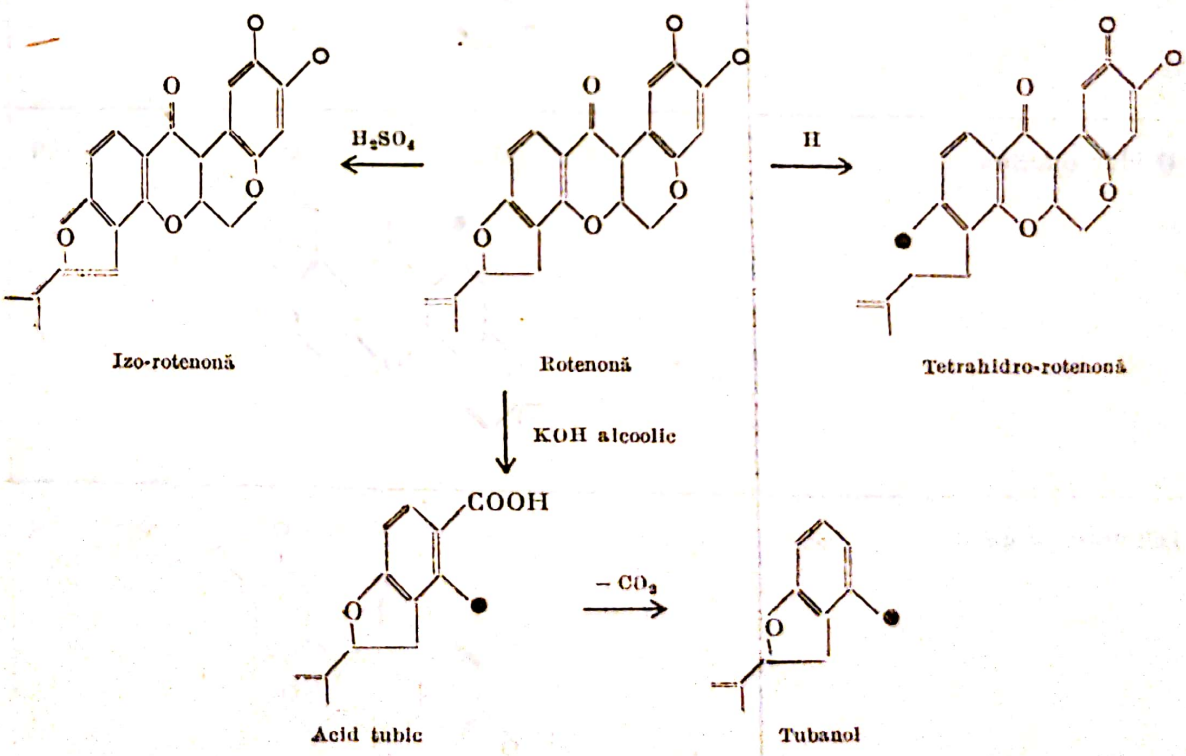
Piretrolona și cinerolona obținute din piretrină și cinerină sînt formele cis, ambele dextrogire, pe cînd prin sinteză se obțin formele trans (L. Crombie și colab., 1949, 1951, 1955; M. S. Schechter și colab., 1949). Acizii crisantemum-mono- și dicarboxilici naturali sînt ca și cei obținuți sintetic formele trans (St. H. Harper și colab., 1945, 1954; S. Takei și colab., 1958; M. Ohno și colab., 1960). Ambii acizi sînt lichizi, $p.f._{12}$ 135 °C și $[\alpha]_D^{20}$ +20,1°, respectiv $p.f._{0,3}$ 129—130°C și $[\alpha]_D^{18}$ +103,9° (în $CCl_4$). Piretrina I și II și cinerina I și II sînt uleiuri, ce se obțin greu în stare pură. Pentru piretrina I a fost găsit $[\alpha]_D^{25}$ —26,3° (alcool) și pentru piretrina II $[\alpha]_D^{20}$ —6° (eter).

În numeroase *Leguminosae*, care trăiesc în primul rînd în regiunile tropicale, se găseşte o grupă de substanţe insecticide, purtînd numele colectiv de rotenoide. Ele derivă de la benzopirona numită cromonă (v. p. 1 855).

Prima rotenoidă cunoscută şi totodată cea mai bine studiată este **rotenona (derina, tubotoxina)**, care a fost izolată din rădăcinile de *Derris chinensis* (*taiwaniana*) şi *elliptica*, (K. Nagai, 1902; T. Ishikawa, 1917). Mai tîrziu au fost găsite în rădăcinile de *Derris* şi în alte plante substanţe înrudite cu rotenona. Denumirea, formulele de structură, constantele fizice şi răspîndirea acestor substanţe sînt date în tabela 82.

Cele mai importante plante din care se extrage rotenona sînt *Derris* şi *Tephrosia*, diferite specii. Organele cele mai bogate în rotenonă sînt rădăcinile şi scoarţa. În rădăcinile de *Derris* numite „Tuba" s-a găsit pînă la 12%, în cele de *Tephrosia* pînă la 11% rotenonă.

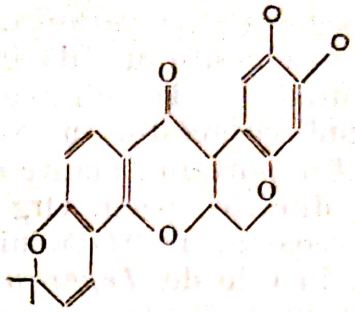
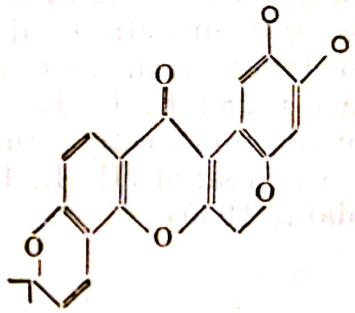
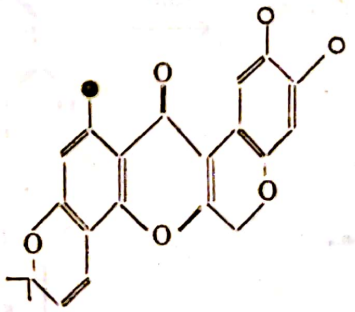
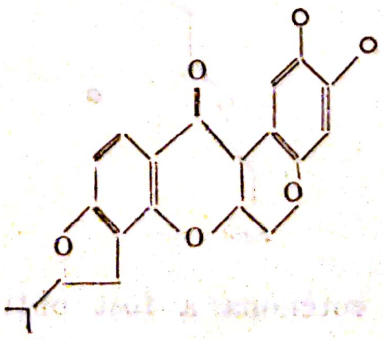
Sub acţiunea $H_2SO_4$ concentrat, rotenona trece în izorotenonă, în urma migrării dublei legături din catena laterală izopropenilică în nucleul furanic (S. Takei 1928), iar prin hidrogenare în soluţie amoniacală rotenona este transformată în derivatul numit tetrahidro-rotenonă sau acid dihidro-rotenonic, în care nucleul furanic a suferit o deschidere (A. Butenandt, 1928; F. B. La Forge şi colab., 1932). Prin tratare cu KOH alcoolic rotenona este transformată în acid tubic, care trece prin decarboxilare în tubanol (H. L. Haller şi T. B. La Forge 1931; A. Robertson şi colab., 1935)




Recent rotenona a fost obţinută prin sinteză totală (M. Miyamo, 1965).

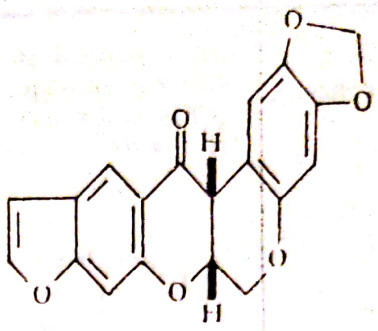
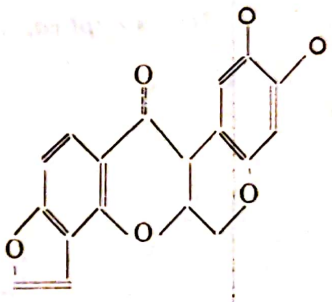
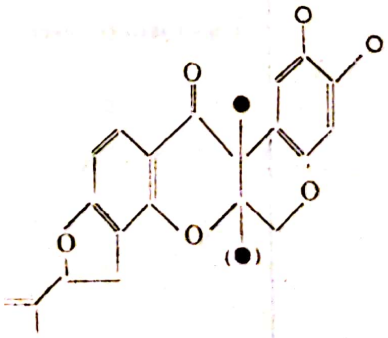
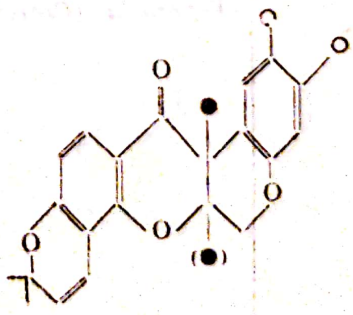
*Tabela*

**Rotenoide găsite în plante (în**

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Deguelină |  |
| Dehidrodeguelină |  |
| Dehidrotoxicarol |  |
| Dihidrorotenonă |  |

82
ordinea alfabetică a denumirii)

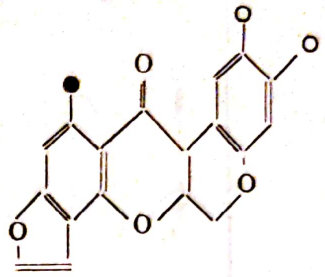
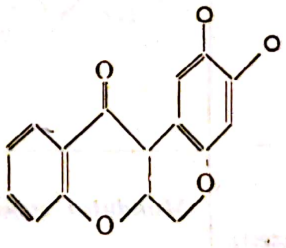
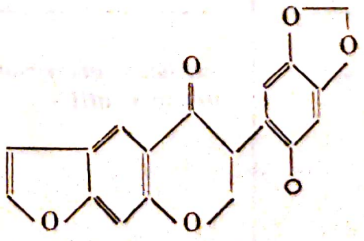
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 167—177°C $[\alpha]_D^{20}$ —101° (benzen) | *Derris eliptica* şi *malaccensis*, *Lonchocarpus* sp., *Tephrosia* (*Cracca*) *toxicaria*, *virginiana* şi *vogelli* | E. P. Clark şi colab. (1930—1933); K. W. Merz (1932); T. A. Buckley (1937); L. D. Goodhue şi H. L. Haller (1940) |
| p.t. 232—233°C | *Derris eliptica*, *Tephrosia vogelli* | E. P. Clark şi colab. (1930—1933); K. W. Merz (1932) |
| p.t. 234°C | *Tephrosia* (*Cracca*) *vogelli* | E. P. Clark (1931); E. P. Clark şi G. L. Keenan (1933) |
| p.t. 218°C $[\alpha]_D^{18}$ —40,5° (cloroform) | *Tephrosia* (*Cracca*) *virginiana* | E. P. Clark (1933) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Delichonă (Dolineonă) |  |
| Eliptonă (Deridă) |  |
| 7 sau 8-Hidroxirotenonă |  |
| Izotefrosină |  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 82 (continuare)*

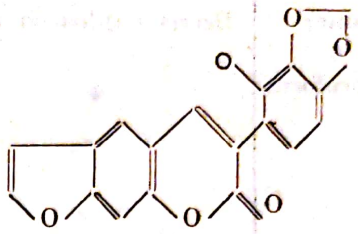
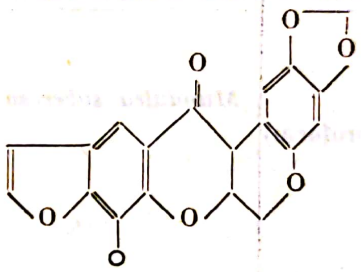
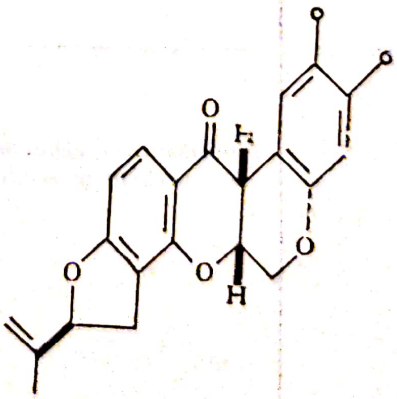
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 235°C<br>$[\alpha]_D^{20}$ +135°<br>(cloroform) | *Neoratanenia (Dolichos) pseudopachyrrhiza* și *edulis* | L. Crombie și D. A. Whiting (1962/63) |
| p.t. 160°C (prisme)<br>172°C (ace)<br>$[\alpha]_D^{20}$ −18° (benzen) | *Derris eliptica* și *malaccensis* | T. A. Buckley (1937); Th. M. Meijer și colab. (1939); S. H. Harper (1940, 1942) |
| p.t. 193—195°C<br>$[\alpha]_D^{26}$ −9,6° (benzen) | *Mundulea suberosa* și *sericea* | Th. M. Meijer (1947); N. Finch și W. D'Ollis (1960) |
| p.t. 252°C | *Lonchocarpus nicou, floribundus, urucu* și *utilis* | E. P. Clark și colab. (1930—1932); G. R. Kreier (1941) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Malacol |  |
| Munduseronă |  |
| Neotenonă |  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 82 (continuare)*

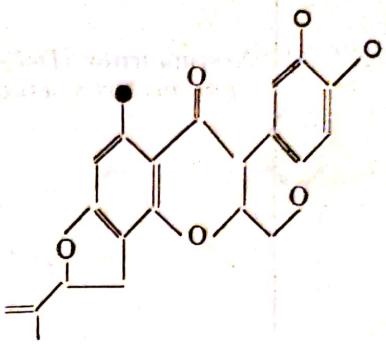
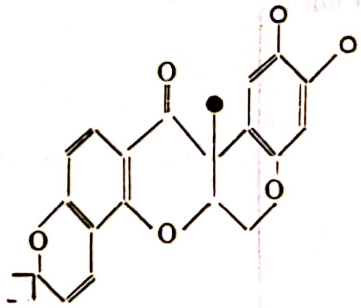
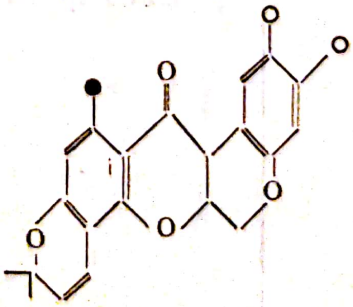
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 225°C (prisme)<br>244°C (ace)<br>$[\alpha]_D^{18}$ −190° (cloroform) | *Derris eliptica* și *malaccensis* | Th. M. Meijer și D. R. Koolhaas (1939); S. H. Harper (1940) |
| p.t. 162°C<br>$[\alpha]_D^{16}$ +103° (cloroform) | *Mundulea suberosa* și *sericea* | Th. M. Meijer (1947); N. Finch și W. D'Ollis (1960) |
| p.t. 180,5°C | *Neoratanenia* (*Dolichos pseudo-pachyrrhiza* și *edulis* | L. Crombie și D. A. Whiting (1962) |

| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Pachirhizină |  |
| Pachirhizonă |  |
| Rotenonă (Derină, Tubotoxină) |  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 82 (continuare)*

| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 206,5—207,5°C | *Neoratanenia (Dolichos) edulis, Pachyrrhizus erosus* | L. B. Norton și R. Hansberry (1945); L. E. Simonitsch și colab. (1957); B. L. van Duuren (1961); C. Abrams și colab. (1962) |
| p.t. 232—240°C (desc.) $[\alpha]_D^{20}$ +100° (cloroform) | *Pachyrrhizus erosus* | L. B. Norton și colab. (1943, 1945); H. Bickel și S. Schmid (1953) |
| p.t. 163,5—164,5°C $[\alpha]_D^{20}$ —225° (benzen) | *Derris* sp., *Ichthyomethia piscipula*; *Lonchocarpus* sp., *Tephrosia* sp. etc. | H. A. Jones (1933); E. P. Clark și colab. (1933); J. T. Martin (1936); J. N. Milsum (1938); A. Russel și E. A. Kaczka (1944); J. A. Moore (1956) |

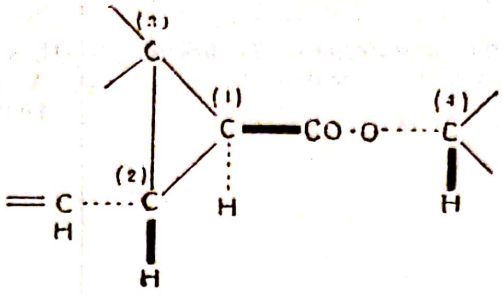
| Denumirea substanței | Formula chimică |
|---|---|
| Sumatrol |  |
| Tefrosină |  |
| (—)-Toxicarol |  |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 82 (continuare)*

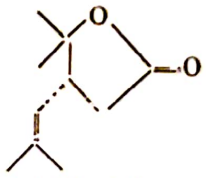
| Constante fizice | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| p.t. 183°C, 195—196°C $[\alpha]_D^{20}$ —186° (benzen) | *Derris malaccensis, Tephrosia (Cracca) toxicaria* | R. S. Cahn și J. J. Boam (1935); A. Robertson și colab. (1937, 1939); S. H. Harper (1940) |
| p.t. 197—198°C | *Lonchocarpus* sp., *Milletia feruginea* și *pachycarpa, Thephrosia (Cracca) virginiana* și *vogelli* | E. P. Clark și colab. (1930—1932, 1943); K. W. Merz și colab. (1932, 1935) |
| p.t. 125—127°C (prisme) p.t. 100°C (plăci) | *Derris eliptica* și *malaccensis, Tephrosia (Cracca) toxicaria* | E. P. Clark (1930); T. A. Buckley (1937); S. H. Harper (1940) |

Se cunoaşte configuraţia sterică la atomii de carbon 1, 2, 3 şi 4, care este aceeaşi la cele două piretrine şi cele două cinerine şi anume



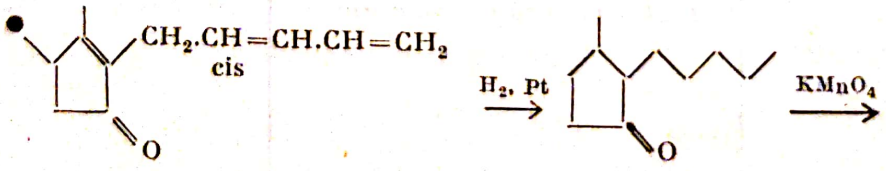
Spectrele în UV ale piretrinelor şi cinerinelor prezintă un maxim situat între 221 mμ şi 229 mμ (în hexan sau izooctan) şi anume piretrina I la 223 mμ, piretrina II la 228 mμ, cinerina I la 221 mμ şi cinerina II la 229 mμ (L. Crombie şi M. Elliott, 1961). Au fost înregistrate de asemenea spectrele în IR ale piretrinelor şi cinerinelor.

Acidul (+)-trans-crisantemum-monocarboxilic este transformat prin piroliză în lactona numită (−)-pirocină (L. Crombie şi S. H. Harper, 1951, 1954).



(−)-Pirocină

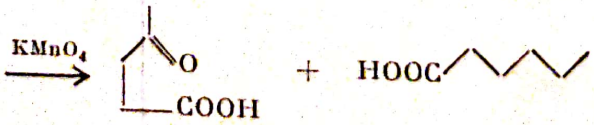
Prin hidrogenare catalitică energică piretrolona este transformată în hexahidropiretronă; aceasta este degradată sub acţiunea permanganatului de potasiu în acid levulic şi acid capronic (H. L. Haller şi F. B. La Forge, 1937; H. Staudinger şi L. Ruzicka, 1924)



Piretrolonă



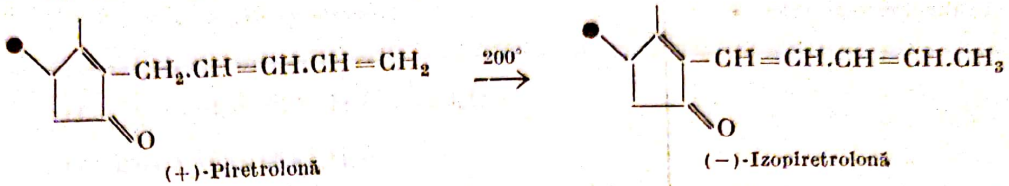
Hexahidropiretronă



Acid levulic

Acid capronic

(+)-Piretrolona ($[\alpha]_D^{20}$ +15,1°, eter), obținută prin hidroliza piretrinelor se izomerizează repede prin încălzire la 200°C în [(−)-izopiretrolonă ($[\alpha]_D^{20}$ −5,6°, eter) (M. Elliott, 1960)

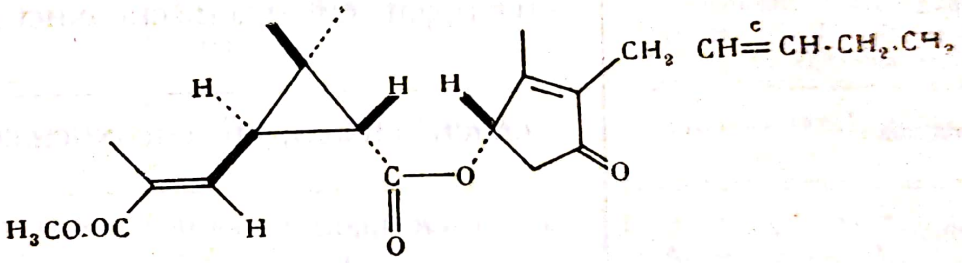



(+)-Piretrolonă (−)-Izopiretrolonă

Piretrinele și cinerinele au fost obținute și prin sinteză totală (L. Crombie și colab., 1948, 1950). Au fost preparați prin sinteză și analogi ai retrinelor, cu acțiune insecticidă ridicată, cum sînt de exemplu produșii numiți furetrină (M. Matsui și colab., 1952), aletrină (R. C. Roark și R. H. Nelson, 1955), cicletrină (H. L. Haynes și colab., 1955) și altele (S. Takei, 1960).

Recent a fost stabilită configurația absolută a rotenonei (G. Büchi și colab., 1961; M. Nakasaki și H. Arakawa, 1961). Această configurație este dată în tabela 82.

În florile de *Chrysanthemum cinerariaefolium* a fost găsită în timpul din urmă și **jasmolina II**, cu următoarea structură (P. J. Godin și colab., 1964)




Jasmolină II

Acțiunea insecticidă a glicozidului amorfina (v. p. 858) din semințele de *Amorpha fruticosa* se datorește agliconului amorfigenina, care are structură rotenoidă (L. Crombie și R. Peace, 1963).

Rotenoidele sînt toxice nu numai pentru insecte, ci și pentru pești.

O altă grupă de substanțe insecticide găsite în plante o constituie o serie de **izobutilamide nesaturate**, care corespund formulei generale

R (nesaturat) − $CONHCH_2CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Aceste amide au fost găsite în plante din familiile *Compositae* și *Rutaceae*. Comportările lor chimice sînt cele caracteristice amidelor (v. p. 2067) și substanțelor cu duble legături etilenice.

În tabela 83 sînt prezentate izobutilamidele nesaturate etilenice cu proprietăți insecticide, constantele lor fizice și plantele în care au fost găsite.

*Tabela*

**Izobutilamide nesaturate**

| Denumirea substanței | Formula de structură |
|---|---|
| Afinină | $CH_3CH = CH \cdot CH = CH(CH_2)_2CH$<br>$\quad\quad\quad

83

**cu acțiune insecticidă**

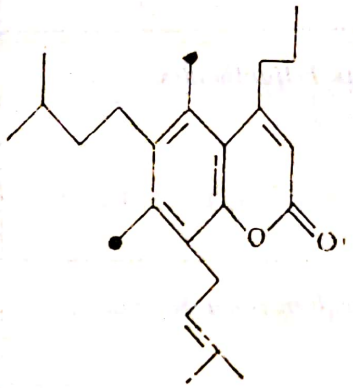
| p.f. sau p.t. | Găsit în | Autori |
|---|---|---|
| ulei gălbui p.f. 0,3 160—162°C | *Heliopsis longips* (rădăcini, 1,07 %) | M. Jacobson și colab. (1947); L. Crombie și colab. (1963) |
| ace (eter de petrol) 119—120 °C | *Fagara xanthoxyloides* (scoarța rădăcinii, 0,07 %) și *microphylla* (0,09 %); *Xanthoxylum macrophyllum* | H. Thoms și F. Thümen (1911); J. A. Goodson (1921); R. Paris și H. M. Mignon (1951) |
| ulei gălbui p.f. 0,08 198—200°C | *Heliopsis helianthoides* | M. Jacobson (1957) |
| ace 59—60 °C | *Xanthoxylum clava herculis* | M. Jacobson (1948); R. A. Raphael și F. Sondheimer (1950); L. Crombie (1952) |
| ace (eter de petrol) 70 °C | *Xanthoxylum clava herculis* | L. Crombie (1952, 1955) |
| ace (eter de petrol) 72—73 °C | *Anacyclus pyrethrum* (rădăcini, 0,2—0,4 %) | L. V. Parisel (1834); E. Ott și A. Behr (1927); M. Jacobson (1949); L. Crombie (1952, 1955) |
| | *Xanthoxylum piperitum* (fructe) | T. Aikara (1952) |
| ulei p.f. 0,007 141—143 C ace (eter de petrol) | *Xanthoxylum piperitum* (fructe și scoarță) | Y. Murayana și K. Shinozaki (1931); M. Asano și T. Kanematsu (1931); T. Aikara (1951); L. Crombie (1953) |
| ulei galben | *Heliopsis scabra* (rădăcini, 0,12 %) | M. Jacobson (1951) |
| ulei p.f.$_1$ 165 °C | *Spilanthes oleraceae* | M. Asano și T. Kanematsu (1927, 1932); M. Jacobson (1956) |

**Anaciclina** care aparţine de asemenea grupei izobutilamidelor nesaturate, dar care conţine pe lîngă grupări nesaturate etilenice şi grupări acetilenice, este prezentată la acetilenele naturale (tabela 24, p. 1 316). Pentru *Tenebrio molitor* anaciclina este toxică numai atunci cînd legăturile acetilenice sînt semihidrogenate.

Poziţia dublelor legături în molecula unora din izobutilamidele nesaturate, nu este încă sigură.

În sfecla albă a fost găsit 2-feniletilizotiocianat, substanţă cu proprietăţi insecticide, care manifestă faţă de muşte o toxicitate mai mare decît preparatele sintetice aldrina şi dieldrina (E. P. Lichtenstein, 1962).

Proprietăţi insecticide manifestă de asemenea alcaloidul nicotina (v. p. 2 130), mameina, izolată din seminţele de *Mammea americana* (C. Djerassi şi colab., 1959/60) şi cîteva substanţe din grupul substanţelor



Mameina

cu acţiune antibiotică (v. p. 2 732), ca 6-metoxi-benzoxazolona din porumb (v. p. 2 734), activă contra insectei *Pyrausta nubilalis* (R. S. Loomis, 1956) şi tomatidina, agliconul tomatinei (v. p. 1 168), toxică pentru larva gîndacului de cartofi (G. W. Irving, 1947) cît şi unele tropolone, cum sînt tujaplicinele (v. p. 1 797) şi nootcatina (v. p. 1 796), apoi miristicina (p. 1 366) ş.a.

În multe plante au fost semnalate substanţe neidentificate, cu proprietăţi insecticide. Substanţe insecticide cu structură încă nelămurită se găsesc de exemplu în *Amorpha fruticosa* (A. N. Vasina, 1950).

Unele substanţe din plante se comportă ca sinergetice faţă de insecticidele vegetale. Astfel de substanţe sînt sesamina din grupa lignanilor (v. p. 1 934), piperina din grupa amidelor (v. p. 2 095), unele terpenoide, cum este camforul (v. p. 1 463) şi 6-metoxi-2,3-benzoxazolona din grupul de substanţe antibiotice (v. p. 2 734).

## PRINCIPII DE IZOLARE ŞI DETERMINARE

Piretrinele, cinerinele şi rotenonele se extrag din materialul vegetal cu solvenţi organici şi anume piretrinele şi cinerinele cu eter de petrol, iar rotenonele cu benzen, alcool sau eter. Extractele se purifică prin tratare cu acetat de plumb.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru purificarea mai avansată a piretrinelor şi cinerinelor s-a făcut uz de metodele cromatografice pe coloană de $Al_2O_3$ sau silicagel, pe hîrtie şi în strat subţire (K. A. Lord şi colab., 1952; J. Ward, 1953; J. A. Cornelius, 1954; R. G. W. Spickett, 1957; H. Stephenson, 1960; E. Stahl, 1960; R. M. Sawicki şi colab., 1961).

În vederea dozării piretrinelor şi cinerinelor extractele purificate se supun saponificării şi acizii liberi formaţi se determină prin titrare (H. A. Seil, 1947) sau prin metoda reducerii oxidului galben de mercur (F. Wilcoxon şi D. A. Holaday, 1939). O metodă spectrofotometrică de dozare se bazează pe stabilirea maximelor de absorbţie caracteristice ce le prezintă piretrinele şi cinerinele în ultraviolet (V. A. Beckley, 1949/50; A. J. Shukis şi colab., 1951).

## IMPORTANŢĂ FIZIOLOGICĂ

Asupra importanţei fiziologice a substanţelor cu proprietăţi insecticide din plantele superioare se cunoaşte foarte puţin. Este probabil că ele servesc plantelor la apărarea contra insectelor (A. V. Blagoveşcenschi, 1953).

## IMPORTANŢĂ PRACTICĂ

Preparate din flori de piretru şi rădăcini de *Derris* sînt folosite ca materiale insecticide. Piretrul se cultivă şi astăzi în multe ţări în acest scop.



Scanned with OKEN Scanner

# INDEX ALFABETIC DE SUBSTANȚE

**Cifrele tipărite cu caractere groase indică pagina unde substanța respectivă este studiată mai amănunțit**


Acantoidină 2037, 2046
Acantoină 2037, 2046
Acetamidă 2068, 2070
1-Acetil-aspidoalbină 2554
Acetil-caranină, v. Belamarină
N-Acetil-caracurină VII, v. Diabolină
Acetil-colină 2038
Acetil-delcosină 2718
Acetil-favcetiină 2340
1-Acetil-17-hidroxi-aspidoalbină 2554
O-Acetil-licoclavină 2340
$O^1$-Acetil-licorină 2620
$O^2$-Acetil-licorină, v. Aulamină
O-Acetil-lofolină 2342
N-Acetil-mezcalină 2068, 2072
Acetil-nerbovdină 2638
N-Acetil-tiramină 2072
O-Acetil-valesamină 2460
Acid aceton-dicarboxilic 2093
Acid aconitic 2089
Acid o-aminobenzoil-acetic 2169
Acid anacardic **2736**
Acid angelic 2580, 2691
Acid anhidrojacolinecic 2582
Acid anziaic 2740
Acid aristolochic I și II **2730**
Acid aspartic 2388
Acid benzoic 2312, 2735
Acid benzoil-acetic 2101
Acid boninic 2740
Acid cacsinic 2696
Acid cafeic 2735
Acid caperatic 2740
Acid β-carbolinic 2385
Acid carpamic 2103
Acid cevadinic 2089
Acid chavicic 2096
Acid chinic 2170
Acid chinovic 2170
Acid cinamic 2312
Acid citric 2089
Acid clor-desoxijacolinecic 2582
Acid clorogenic 2735
Acid crisantemum-dicarboxilic 2743
Acid crisantemum-monocarboxilic 2743, 2756
Acid dehidrofusarinic 2103, 2126
Acid dicrotalic 2580, 2582
Acid didimic 2740
Acid L-dihidro-protolichesterinic 2740
Acid dihidro-rotenonic 2745
Acid dimetilamino-metil-metilen-dioxi-benzoic 2225
Acid dimetil-piruvic 2391
Acid 3,4′-dipiridil-carboxilic 2133
Acid divaricatic 2740


Scanned with OKEN Scanner

Acid L-ecgoninic 2143
Acid(−)-eritro-α-metil-α, β-dihidroxi-butiric 2690
Acid ferulic 2735
Acid fumaric 2089
Acid fumarprotocetrarie 2740
Acid fusarinic 2103, 2126
Acid genepic **2741**
Acid genipinic **2741**
Acid grantianic 2579, 2582
Acid γ-guanidino-butiric 2070
Acid heliotric 2580, 2583
Acid hidrastic 2225
Acid p-hidroxi-benzoic 2735
Acid (+) α-hidroxi-α-metil-butiric 2690
Acid 4-hidroxi-pipecolinic 2102, 2124
Acid 5-hidroxi-pipecolinic 2102, 2124
Acid higric 2093, 2131
Acid hiptageninic 2729
Acid incanic 2579, 2581
Acid integerinecic 2581
Acid isatinecic 2581
Acid izolisergic 2389, 2390
Acid izopilopic 2619
Acid izosenicifelic 2581
Acid jacolinecic 2582
Acid junecic 2579, 2582
Acid lasiocarpic 2580, 2584
Acid lecanoric 2740
Acid L-lichesterinic 2740
Acid lisergic 2390, 2391
Acid lobaric 2740
Acid lupinic 2087
Acid macrotomic 2585
Acid malic 2089
Acid meconic 2089
Acid D-(−)-α-metil-butiric 2690
Acid metilen-dioxi-difenil-carboxilic 2730
Acid 6-metil-$\Delta^{8,9}$-ergolen-8-carboxilic 2389, 2452
Acid monocrotalic 2579, 2581
Acid nicotinic 2131, 2133
Acid nordihidro-guajaretic **2736**
Acid olivetoric 2740
Acid oplanic 2219
Acid perlatolic 2740
Acid picric 2068
Acid pilopic 2619
Acid D-pipecolinic 2097
Acid L-pipecolinic 2097, **2098**, 2106
Acid piperic 2095
Acid piperidincarboxilic 2063
Acid piridin-2,4-dicarboxilic 2133
Acid pirol-2-carboxilic 2311
Acid protocatechic 2734
Acid protolichesterinic 2740
Acid psoromic 2740
Acid ramalinolic 2740
Acid rangiformic 2740
Acid ridelic 2581, 2583
Acid salazinic 2740
Acid sceleranecic 2581
Acid senecic 2581
Acid sferoforic 2740
Acid succinic 2390
Acid tezic 2582, 2584
Acid tiglic 2147, 2579, 2584, 2691
Acid tigloil-trachelantic 2584
Acid trachelantic 2580
Acid treo-3,4-dietil-5-brom-valerianic 2386
Acid (+)-treo-α-metil-α, β-dihidroxi-butiric 2690
Acid trihodesmic 2579, 2581
Acid 3.4.5-trimetoxi-benzoic 2394, 2404
Acid tropic 2144, 2146
Acid α-truxilic 2146
Acid β-truxilic 2146
Acid tubic **2745**
Acid usaromoensinecic 2581
Acid usnic 2740
Acid vanilinic 2691, 2735
Acid veratric 2168, 2691
Acid viridifloric 2580
Acid yohimbic 2392, 2393
Acid zigadenilic 2673
Acizii necici 2579
Aconină 2699, 2714
Aconitină 2086, 2699, 2718
Acridonă 2172
Acrifolină 2309, 2342
Acronicidină 2196
Acronicină 2172, 2190
Acronidină 2174, 2208
Actinidină 2103, 2126
Actinodafnină 2272
Acuamicină 2399
ψ-Acuamicină 2520

Acuamidină 2478
Acuamiginā 2490
Adenocarpină **2133**, 2138
(±)-Adenocarpină, v. Orensină
Adlumidină 2220, 2242
(+)-Adlumină 2220, 2242
(−)-Adlumină 2220, 2242
Adrenalină 2393
Afilidină 2311, 2354
Afilină 2311, 2354
Afinină **2758**
Afinisină 2478
Agmatină 2070
Agroclavină 2389
Ajacină 2720
Ajaconină 2698, 2708
Ajmalicină 2396, 2490
Ajmalidină 2538
Ajmalină 2404, 2538
Albomaculină 2387, 2432
Alcaloid A8 2528
u Alcaloid B 2424
Alcaloid C, v. Delcosină
u Alcaloid C, v. (+)-Gutambuină
Alcaloid S, v. Glaucentrină
u Alcaloid D 2384, 2424
Alcaloid F 24, v. Corpaverină
Alcaloid F 29, v. Coreximină
Alcaloid G, v. Europină
C-Alcaloid H 2534
C-Alcaloid K, v. C-Dihidro-toxiferină
Alcaloid L 5, v. Flabelidină
Alcaloid P 61, v. Cheleritrină
C-Alcaloid T 2395, 2478
Alcaloid Y 2488
Aldehidă acetică 2034
Aldehida frunzelor 2734
Aldehida lui Wieland-Gumlich 2400, 2526
Aldrină 2760
Aletrină 2757
Alicină **2733**
Aliină 2733
Alil-senevol 2735
Alocriptopină 2375
α-Alocriptopină 2375, 2376
β-Alocriptopină 2375, 2376
Alopren 2022
Aloyohimbină 2466
Alstonilină 2394, 2466
Alstonină 2397, 2492
Amarilidină 2620
Amida acidului 2-ceto-4-metilen-glutaric 2070
Amida acidului izolisergic 2452
Amida acidului lisergic 2390, 2452
Amida acidului palmitic, v. Palmitamină
2-n-Amil-chinolină 2176
2-n-Amil-4-metoxi-chinolină 2176
1-Amino-2-metil-propanol 2038
2-Amino-propanol 2390
Amodendrină 2132, 2134
(+)-Amodendrină, v. Izoamodendrină
Amorfigenină 2757
Amorfină 2757
Amotamnină, v. N-oxidul matrinei
Amsonină, v. β-Yohimbină
Anabasină 2086, 2130, 2132, 2134, 2136
Anaciclină **2760**
Anaferină 2106
Anagirină 2311, 2354
Anahigrină **2140**
(−)-Anatabină 2136
(±)-Anatabină 2136
Anemonină **2736**, 2740
Angeloil-zigadenină 2695
Angularină 2585, 2606
Angustifolină 2350
Anhalamină 2216, 2228
Anhalidină 2216, 2228
Anhaladină v. Hordenină
Anhalinină 2216, 2228
Anhalonidină 2216, 2228
Anhalonină 2216, 2228
Anibină 2103, 2126
N-(2-p-Anisil-etil)-N-metil-cinamamidă 2074
Anofolină 2309, 2342
Anolobină 2223, 2224, 2270
Anonaină 2224, 2274
Anotinină 2309, 2344
Antorină, v. Atisină
Antranoil-licoctonină 2720
Anulolină **2666**
Apoatropină, v. Atropamină
Aporfină 2223
Aporheină, v. (−)-Remerină

Arborină 2656
Arborinină 2192
Arecaidină **2099**, 2112
Arecaină, v. Arecaidină
Arecolină **2099**, 2112
Argemonină 2147, 2166
Argirolobină 2354
Aribină, v. Harman
Aricină, 2292, 2492
Armepavină 2234
Aromolină 2220, 2221, 2248
Artabotrină 2274
Arterenol, v. Noradrenalină
Aspidoalbină 2405, 2554
Aspidocarpină 2500
Aspidolimină 2397, 2500
Aspidospermină 2397, 2502, 2507
Atidină 2698, 2708
Atisină 2696, 2697, **2698**, 2710
Atranorină 2740
Atropamină 2148
Atropină 2086, 2144, 2150, 2619
Aulamină 2614, 2620
Aureină, v. Senecionină
Aureotină **2731**
Aurotenzină **2308**, 2318
Avadcaridină 2720
Avicină 2225
Azamicină **2731**
Aztechină, 2220, 2246

Baichiainā **2098**, 2106
Balată 2013
Balfurodină 2174, 2202
Balfuroloną 2202
Banisterină, v. Harmină
Baptifolină 2356
Baptitoxină, v. Citinină
Bază hidroxi-indoleninică ($C_{19}H_{24}ON_2$) 2512
Bază hidroxi-indoleninică ($C_{20}H_{26}O_2N_2$), 2512
(+)-Bebeerină v. (+)-Condodendrină
(−)-Bebeerină v. (−)-Condodendrină
Beladină 2044, 2667
Beladonină 2150
Belamarină 2620
1-Benzil-izochinolină 2217
1-Benzil-2-metil-hexahidro-izochinolină 2226
Benzo-chinolizidină 2305
Benzo [c]-fenantridină 2224
Benzoil-aconină 2720
Benzoil-ecgonină 2145, 2156
(+)-13-Benzoil-oxilupanină 2366
N-Benzoil-tiramină 2074
Benzoil-tropeină 2145, 2150
Benzopironă 2745
Benzoxazolonă **2734**
Berbamină 2218, 2248
Berba munină 2220, 2246
Berberină 2085, 2307, 2308, 2318
Berberubină 2318
Berlambină 2308, 2320
Betainā 2062, 2064, 2067, 2130, 2388
Betaina prolinei, v. Stachidrină
Betaina triptofanului, v. Hipaforină
Betonicină 2063, 2064
Bicucină 2219, 2220
Bicuculină 2219, 2220, 2242
Bisnor-C-toxiferină 2534
Boldină 2274
Brucină 2086, 2400, **2401**
Bufanamină 2638
Bufanidrină 2618, 2640
Bufanisină 2640
Bufanitină 2640
Bufotenină 2408
Bulbocapnină **2224**, 2274
Burnamicină 2383, 2422
Butropină 2152
Buxaminol 2060

Cacsină 2696, 2700
Cadaverină 2025, 2028
Cafearină, v. Trigonelină
Calicantidină 2546
Calicantină **2404**, 2405, 2546
(+)-Calicotomină 2228
(±)-Calicotomină 2230
Calpurnină 2312, 2366
Camfor, 2760
Canadină **2308**, 2320
Candicină 2035, 2044

Canescină, v. Deserpidină
Canoclavină I, II 2389, 2444
(−)-Canoclavină II 2446
(±)-Canoclavină II 2446
Cantinonă 2385, 2426
Capauridină 2320
Capaurimină 2320
Capaurină 2320, 2322
Capnoidină 2220, 2242
Capsacutină, v. Capsaicină
Capsaicină 2068, 2074
Caracurină V 2534
Caracurină V a, v. Bis-nor-C-toxiferină
Caracurină VII 2399, 2400, 2526
Caranină 2614, 2620
Carapanaubină 2572
β-Carbolină 2382
Carnegină 2216, 2230
Carnitină 2062, 2064
Carpaină 2102, 2126
Carpilină, v. Izopilozină
Casamină 2037, 2058
Casealutină, v. (−)-Izocoripolmină
Caseanină, v. (−)-Tetrahidro-palmatină
Casimiroină 2180
Catechină 2734
Catină, v. L-(+)-Norpseudoefedrină
Cauciuc 2015
Cauciuc îngheţat 2021
Caulofilină, v. Metil-citisină
Cavainâ 2736
Cefarantină 2221, 2250
Cefelină 2305, 2306, 2314
Celastronă 2740
4-Ceto-dihidro-chinazolină 2656
Cetoyiobirină 2392
Cevacină 2694
Cevadină 2673, 2695
Cevină 2673
Chavicină **2096**, 2104
Chebrachidină 2538
Chebrachină, v. Yohimbină
Cheilantifolină 2308, 2322
Cheleritrină 2225, 2292
(+)-Chelidonină 2224, 2292
(−)-Chelidonină 2225, 2294
Chibatalină 2037, 2054
Chicle 2020
Chimonantină 2548
Chinaldină, v. 2-Metil-chinolină
Chinamină 2381, 2412
4-Chinazolonă, v. 4-Ceto-dihidro-chinazolină
Chindolină 2384
Chinicină **2170**, 2182
Chinidină 2172, 2182
α-Chinidină, v. Cinconidină
Chininâ 2086, 2170, **2171**, 2184
β-Chininâ, v. Chinidină
Chinolină 2168, 2176
Chinolizidină 2088, 2304
Chinotox-ină, v. Chinicină
Chinuclidină 2170
Ciclanolină 2322
Cicletrină 2757
Ciclobuxină 2037, 2056
Ciclohaleabuxină, v. Ciclomicrofilină B
Ciclomicrofilină B 2056
Cilindrocarpidină 2502
Cilindrocarpină 2502
Cimicidină 2556
Cimicină 2405, 2556
(−)-Cinamil-cocainâ 2145,2158
(+)-13-Cinamoil-oxilupanină (cis) 2366
(+)-13-Cinamoil-oxilupanină (trans) 2368
Cincamidină, v. Hidrocinconidină
Cinconamină 2381, 2412
Cinconidină **2171**, 2184
Cinconifină, v. Hidrocinconină
Cinconină 2086, 2170, 2184, 2381
Cincotină, v. Hidrocinconină
Cincovatină, v. Aricină
Cinerină I 2742, **2744**
Cinerină II 2742, **2744**
Cinerine 2742, 2756, 2760
Cinerolonă 2743, **2744**
Citisină **2309**, 2352
Citrinină 2732, **2736**
Clavolonină 2309, 2344
Clidantină 2668
Clivonină 2434
Clorogenină, v. Alstonină
Cloromicetină **2729**
Cobusină 2722
Cocainâ 2086, 2093, 2145, 2158
Cocamină 2145, 2160
Coccinină 2391, 2464

Scanned with OKEN Scanner

Coclaurină 2218, 2234
Cocusaginâ 2196
Cocusaginină 2198
Codamină 2217, 2234
Codeină 2086, 2227, 2298
β-Codeină, v. Nicopină
Cofearină, v. Trigonelină
Coixol 2734
Colamină 2034
Colcamină, v. Demecolcină
Colchiceină 2069, 2076
Colchicină 2068, 2069, 2076
β-Colidină 2406
Colină 2034, 2099, 2388, 2667
α-Colubrină 2528
β-Colubrină 2530
Columbamină 2308, 2322
Conamină 2672, 2674
Conarimină 2672, 2674
Conchinamină 2412
Conchinină, v. Chinidină
Concurchină 2672, 2674
Concuresină 2674
Condilocarpină 2520
Condocurarină 2258
(+)-Condocurină 2222, 2258
(+)-Condodendrină 2221, 2260
(−)-Condodendrină 2260
Condrofolină 2260
Conemorfină **2025**, 2030
Conesidină 2672, 2676
Conesimină 2672, 2676
Conesină 2672, 2676
Conhidrină 2097, 2106
γ-Coniceină 2097, 2106
Coniină 2085, 2086, **2096**, 2097, 2108
Conimină 2672, 2676
Conofaringină 2514
Convolamină 2145, 2152
Convolvină 2145, 2152
Copsină 2548
Copsinilam 2550
Copsinină 2405, 2550
Coptisină 2308, 2324
Cordrastină 2244
Coreximină 2309, 2324
Coribulbină 2309, 2324
Coricavamină 2375, 2376, 2378
(±)-Coricavamină, v. Coricavină
Coricavidină 2375, 2376, 2378
Coricavină 2376, 2378
Coridalină **2309**, 2324
(+)-Coridină 2224, 2276
(−)-Coridină 2224, 2276
Corinanteină 2386, 2428, 2432
Corinanteidină 2428
Corinantină 2466
Corinantidină 2476
Corineină 2044
Corinoxeină 2568
Corinoxină 2568
Coripalină 2216, 2230
(−)-Coripalmină 2308, 2326
(+)-Coripalmină 2308, 2326
Corituberină 2224, 2276
Corlumidină 2244
Corlumină 2244
Coronaridină 2398, 2514
Corpaverină 2218, 2234
Cotarnină 2219
Cotinină 2131
Creatinină 2069, 2080
Crebanină 2276
Crigeină 2434
Crigenamină 2434
Crinalbină 2640, 2642
Crinamidină, v. Crinalbină
Crinamină 2618, 2642
(+)-Crinan 2617, 2618
(−)-Crinan 2617, 2618
Crinidină 2666, 2667
(+)-Crinidină, v. Vitatină
(−)-Crinidină, v. Crinină
Crinină 2617, 2618, 2642
Criptaustolină 2614, 2626
Criptocavină, v. Criptopină
Criptolepină 2383, 2384
Criptopină, 2375, 2378
Criptopleurină 2309, 2340
Criptovolină 2614, 2628
Cristalite 2021
Crivelină 2388, 2442
Cromonă 2745
Crotonosină 2222, 2270
Cuauchichicină 2697, 2706
Cucolină, v. Sinomenină

Scanned with OKEN Scanner

Cularimină 2218, 2236
Cularină 2218, 2236
Cupreină **2171**, 2186
C-Curarină I 2536
C-Curarină III, v. Fluorocurarină
Curchesină **2025**, 2032
Curchilină 2037, 2054
(+)-Curină, v. (+)-Condodendrină
(−)-Curină, v. (−)-Condodendrină
Cuschigrină 2092, **2093**, 2140
Cuspareină **2168**, 2169, 2176
Cusparină **2168**, 21 69, 2176

Dafnandrină **2221**, 2250
Dafnolină 2221, 2250
Dartex 2021
Datiscetină **2736**
Dauricină 2220, 2246
Deguelină **2746**
Dehidroalbină 2352
Dehidrocoridalină 2326
Dehidrodeguelină **2746**
Dehidrodelcosină 2714
Dehidroschitantină 2700
Dehidrosinomenină, v. Disinomenină
Dehidrotalictrifolină 2326
Dehidrotoxicarol **2746**
Delartină, v. Metil-licaconitină
Delcosină 2716
Delfelatină, v. Deltalină
Delfelină 2699, 2712
Delfinină 2720
Delfonină 2699
Delichonă **2748**
Delsemidină, v. Metil-licaconitină
Delsemină 2720
Delsină, v. Licoctonină
Delsolină 2699, 2716
Deltalină 2699, 2712
Demecolceină 2058
Demecolcină 2060
O-Demetilaspidocarpină 2504
Demetilhomolicorină 2436
Demetoxipalosină 2504
Denudatină 2710
Deridă **2748**
Derină, 2745, **2752**

Desacetil-favcetiină 2344
Desacetil-neoproto-veratrină 2694
Desacetil-protoveratrină 2694
Desacetil-strichnospermină 2399, 2524
Deserpidină 2468
2-Desmetil-colchicină 2078
3-Desmetil-colchicină 2078
2-Desmetil-demecolcină 2060
3-Desmetil-demecolcină 2060
2-Desmetil-desacetil-colchicină 2058
N-Desmetil-tenuipină 2250
Desmetoxiiboluteină 2576
Desoxinufaridină 2697, 2704
Desoxivasicinonă 2660
Diabolină 2399, 2400, 2526
Diacetil-dihidro-licorină, v. Nartazină
Diazafenantren 2175
Dibenzochinolizidină 2306
Dicentrină 2224, 2276
Dicotamină 2405, 2558
Dichroină A, v. Izofebrifugină
Dichroină B, v. Febrifugină
α-Dichroină, v. Izofebrifugină
β-Dichroină, v. Febrifugină
γ-Dichroină, v. Febrifugină
Dicrotalină 2582, 2584, 2585, 2592
Dictamnină 2173, 2198
Dicumarină **2736**
Dieldrină 2760
8,10-Dictil-lobelidiol 2101, 2114
8,10-Difenil-lobelidiol (cis) 2114
8,10-Difenil-lobelidionă (cis), v. Lobelanină
(−)-8,10-Difenil-lobelionol (cis), v. (−)-Lobelină
(±)-8,10-Difenil-lobelionol (cis), v. (±)-Lobelină
8,10-Difenil-norlobelidiol (cis), v. Norlobelanidină
8,10-Difenil-norlobelidionă (cis), v. Norlobelanină
19,20-Dihidro-acuamicidină 2520
Dihidro-alliină 2733
Dihidro-avicină 2225
Dihidro-berberină, v. Berlambină şi Lambertină
Dihidro-cantină 2385
Dihidro-cheleritrină 2225, 2294
Dihidro-cinconamină 2381

Dihidro-cinconină 2381
Dihidro-concuresină 2678
Dihidro-corinantean 2386, 2396
Dihidro-corinanteină 2386, 2430
1,2-Dihidro-elipticină 2384, 2424
Dihidro-erisoidină 2616-2632
Dihidro-obscurinervidină 2560
Dihidro-obscurinervină 2562
1,2-Dihidro-olivacină 2384, 2424
Dihidro-rotenonă **2746**
Dihidro-sanguinarină 2225, 2294
C-Dihidro-toxiferină 2403, 2536
(−)-3,5-Dihidroxi-6-metoxi-aporfină 2278
(+)-Dihidroxitropanol 2142
Diizochinolină 2306
Dimetil-amină 2026
p-Dimetil-amino-benzaldehidă 2391
1,2-Dimetil-4-chinolonă 2180
N,N-Dimetil-histamină 2618, 2650
(−)2,6-Dimetil-piperidină 2100, 2114
Dimetil-tiosulfinat 2733
6,8-Dimetil-tridecan 2088
N,N-Dimetil-triptamină 2380, 2408
Dimetosarea caracurinei V 2404
6,7-Dimetoxi-izochinolină 2218
1,3-Dimetoxi-10-metil-acridonă 2192
Dinitro-α-naftol 2034
Dioscorină 2147, 2166
α, β′-Dipiperidină 2086
3′,2-Dipiridil 2132, 2136
Dipterină 2408
Discretină 2328
Disinomenină 2298, 2304
Distichină, v. Bufanidrină
Ditigloil-(+)-dihidroxi-tropan 2147, 2162
Ditiocarbamaţi 2034
Dolineonă 2748
Domesticină 2278
Domestină, v. O-metil esterul domesticinei
Donaxină 2410
Dopamină, v. Oxitiramină
Dregamină 2391, 2462
Dubamină 2172, 2192

Ebonit 2020, 2022
Eburnamenină 2395, 2484
Eburnamină 2395, 2484
Eburnamonină 2395, 2484, 2486
Ecgonidină 2146
Ecgonină 2142, 2143
Echinatină 2583, 2584
Echinopsină 2169, 2180
Echitamină 2399, 2518
Echiumină 2585, 2592
Eduleină 2180
D-(−)-Efedrină 2035, 2036, 2037, 2042
L-(+)-Efedrină 2036
Egelenină, v. γ-Fagarină
Egelină 2074
Elatidină 2699
Elatină 2720
Eldelină, v. Deltalină
Eleagnină 2416
Elimoclavină 2448
Elipticină 2384, 2424
Eliptonă 2748
Emetamină 2306, 2314
Emetină 2305, 2306, 2316
Endecafiline 2729
Endocrocină 2740
Enteramină 2410
Epiberberină 2328
(+)-Epibufanisină 2642
Epichinamină, v. Conchinaminā
Epichinidină 2186
Epichinină **2171**, 2186
(+)-Epicrinină 2618, 2644
Epigalantamină 2668, 2669
Epihematidină 2644
Epilupinină 2304, 2305, 2312
Epinină 2040
Epistefanină 2221, 2250
14-Epivincamină 2486
Epi-α-yohimbină, v. Izorauhimbină
Ergină 2452
Ergobasină 2390, 2454
Ergobasinină 2390
Ergocornină 2389, 2454
Ergocorninină 2456
Ergocriptină 2389, 2456
Ergocriptinină 2456
Ergocristină 2389, 2454
Ergocristinină 2458
Ergolină 2388, 2389

Ergometrină 2454
Ergomolinină 2456
Ergonovină 2454
Ergosecalină 2390, 2458
Ergosecalinină 2390, 2458
Ergosină 2391, 2458
Ergosinină 2460
Ergostină 2460
Ergostretină 2454
Ergotamină 2388, 2460
Ergotaminină 2388, 2460
Ergotinină 2389
Ergotioneină 2064
Ergotionină 2062, 2063, 2388
Ergotocină 2454
Ergotoxină 2389
Erisodină 2616, 2632
Erisonină 2634
Erisopină 2616, 2617, 2634
Erisotiopină **2617**,2634
Erisotiovină 2617, 2634
Erisovină 2616, 2617, 2634
Eritralină **2616**, 2636
Eritramină 2616, 2636
Eritratidină 2636
Eritratină 2636
Eritricină, v. Genţianină
Eritroflamină 2037, 2058
α-Eritroidină 2616, 2638
β-Eritroidină 2616, 2638
Escolerină 2694
Eseramină 2416
Eseridină 2416
Eserină, v. Fisostigmină
Ester metilic al acidului dimetilamino-acetic 2062
Ester metilic al acidului reserpic 2468
Ester metilic a l ecgonidinei 2158
Ester metilic al (−)-ecgoninei 2158
Ester senecionic al tropinei 2145, 2152
Ester sulfuric al colinei 2038
Etilamida acidului glutamic, v. Teanină
4-Etil-catinonă 2395
8-Etil-10-fenil-dehidrolobelidiol (cis), v. Izo-lobinanidină
8-Etil-10-fenil-dehidrolobelidiol (trans), v. Lobinanidină
8-Etil-10-fenil-dehidrolobelionol (cis), v. Izo-lobinină
8-Etil-10-fenil-dehidrolobelionol (trans), v. Lobinină
(−)8-Etil-10-fenil-lobelidiol I (cis), v. (−)-Lelobanidină I
(+)8-Etil-10-fenil-lobelidiol I (cis), v. (±)-Lelobanidină I
(−)8-Etil-10-fenil-lobelidiol II (cis), v. (−)-Lelobanidină II
(−)-8-Etil-10-fenil-norlobelidiol 2114
(±)-8-Etil-10-fenil-norlobelidiol 2116
(−)-8-Etil-10-fenil-norlobelidiol I (cis), v. Norlolobanidină
8-Etil-10-fenil-norlobelidionă 2116
(−)-8-Etil-10-fenil-norlobelionol 2116
(+)-8-Etil-norlobelol I 2098, 2108
3-Etiloxindol 2406
Europină 2583, 2584, 2586
Evodiamină 2656, 2657, 2662
(±)-Evodiamină, v. Retsină
Evolatină 2173, 2198
Evolitrină 2198
Evoxantidină 2172, 2192
Evoxantină 2172, 2192
Evoxină 2173, 2198
Evoxoidină 2173, 2200
Eximină, v. Dicentrină

Fabianină 2700
Fagaramidă **2758**
Fagarină II 2378
β-Fagarină, v. Schinianină
γ-Fagarină 2200
Falcatină 2622
Fangchinolină 2252
Fanostenină 2278
Favcetiină 2309, 2344
Feantarină 2252
Feantină 2252
Febrifugină 2658
Felodendrină 2328
Fenantren-dicarboxilic 2615
Fenantro-indolizidină 2615
Fendleridină 2558

Fendlerină 2558
β-Fenil-etil-amină **2025**, 2216
2-Fenil-etil-izotiocianat 2760
(−)-8-Fenil-lobelol I 2098, 2108
(+)-8-Fenil-norlobelol I 2098, 2108
Feroverdină 2731
Festuclavină 2389, 2448
Fiancină 2644
Filabină 2154
Filocrisină 2628
Fisostigmină **2382**, 2416
Fisovenină 2382, 2414
Fitoncide 2732
Flabelidină 2346
Flabeliformină 2346
Flabelină 2346
Flavocarpină 2430
Flavopereirină 2386, 2394, 2430
Flenderidină 2405
Fleximină 2644
Flindersiamină 2200
Flindersină 2174, 2210
C-Fluorocurarină 2399, 2403, 2522
C. Fluorocurină 2576, 2578
Folicantină 2405, 2548
N-Formil-desacetil-colchicină 2078
Formozanină, v. Uncarină B
Ftiocol 2732
Fumarină, v. Protopină
Funtufilamină A 2048
Funtufilamină B 2050
Funtufilamină C 2054
Funtulină 2672, 2678
Funtumafrină B 2050
Funtumafrină C 2037, 2052
Funtumidină 2037, 2048
Funtumină 2048
Furetrină 2757
Furo-[2.3.b]-chinolină 2173

Galantamină 2666, 2667, 2668, 2669
Galantidină, v. Licorină
Galantină 2622
Galegină 2070
Galipină 2169, 2176
Galipolină 2169, 2178
Garifolină 2697, 2706
Gariină 2697, 2706
Geisolosimină 2562
Gel-cauciuc 2017, 2018, 2022
Gelsedină 2576
Gelsemină 2407, 2574
Geneserină 2382, 2416
Genţianină 2103, 2128
Germanitrină 2692
Germbudină 2692
Germbutrină, v. Desacetil-neoprotoveratrină
Germerină 2692
Germidină 2692
Germină 2673, 2684
Germinitrină 2692
Germitetrină 2692
Germitetrină B, v. Germitetrină
Gerotonină 2410
Girgensonină **2096**, 2104
Glaucarubină **2741**
Glaucentrină 2224, 2278
(+)-Glaucină **2224**, 2280
(−)-Glaucină 2224, 2280
Glaziovină 2272
Glicină 2024
Glicocol 2067
Glicorină 2658
Glicosină, v. Arborină
Glicosmicină 2658
Glicosmină, v. Glicosmicină
Glicosminină 2658
Gnoscopină 2220, 2244
Gramină 2380, 2410
Grantianină 2579, 2584, 2585, 2594
Guanidină 2070
Gută 2015
(+)-Gutambuină 2426
(±)-Gutambuină 2426
Gutapercă 2015
Guvacină 2112
Guvacolină 2112

Halostachină 2042
Haplocidină 2560
Haplocină 2560

Haplofină, v. γ-Fagarină
Harmalină 2416
Harmalol 2418
Harman 2382, 2383, 2418
Harmină 2383, 2418
Harmol 2418
Hasubanonină 2300
Heleurină 2585, 2608
Heliopsină **2758**
(+)-Heliotridan 2578, 2579
(−)-Heliotridan 2578, 2579, 2583
Heliotridină 2579, 2583, 2584
Heliotrină 2584, 2588
Hemantamină 2646
Hemantidină 2618, 2646
Hemantidină cristalină, v. Bufanitină
Hemidihidro-toxiferină 2403
Hemitoxiferină I 2400, 2404, 2528
Hemultină 2618, 2646
2-Heptil-4-hidroxi-chinolină 2178
Herclavină 2076
Herculină **2758**
Hericină 2062, 2063, 2065
Hernandezină 2252
Heteratisină 2716
Heterochinină 2172, 2188
Heterofilină, v. Aricină
Hetisină 2701, 2722
Hexahidro-piretronă 2756
2-Hexen-1-al 2734
Hexil-amină 2026
Hidrastină **2220**, 2246, 2727
Hidrochinidină 2190
Hidrochinină 2172, 2190
Hidrocinconidină 2171, 2188
Hidrocinconină 2171, 2188
Hidroconchinină, v. Hidro-chinidină
Hidrocotarnină 2219, 2230
Hidrohidrastină 2230
Hidrorombinină, v. (−)-Lupanină
Hidroxi-afilină 2311, 2356
6-Hidroxi-crinamină 2644
Hidroxid de tetrametil-amoniu 2028
Hidroxi-des-N-metil-α-obscurină 2348
1-Hidroxi-2,3-dimetoxi-10-metil-acridonă 2194
Hidroxi-evodiamină 2662
4-Hidroxi-galeginâ 2070
Hidroxi-lu nacridină 2204
Hidroxi-lu nacrină 2174, 2204
Hidroxi-lunidină 2204
Hidroxi-lunină 2204
Hidroxi-lupanină 2312, 2356
7-Hidroxi-1-metil-1,2-dehidropirolizidină 2583, 2586
6-Hidroxi-peganină 2660
7 sau 8-Hidroxi-rotenonă **2748**
Hidroxi-schitantină 2702
3-Hidroxi-stachidrină 2063, 2065
4-Hidroxi-stachidrină 2063
5-Hidroxi-triptamină 2410
5-Hidroxi-triptofan 2380
Higrină 2085, **2092**
Higrolină 2092, **2093**
Himandravină 2102, 2116
Himbacină 2102, 2116
Himbelină 2102, 2116
Himgravină 2102, 2118
Hiosciamină 2144, 2150
(−)-Hioscinamină 2144, 2154
Hioscină, v. Scopolamină
Hipaforină 2062, 2065
Hipavină 2648
Hipeastrină 2436
Hipoepistefanină 2226, 2252
Hipognavină 2724
Histamină 2380, 2618, 2650
Histidină 2388
Holafilamină 2048
Holafilină 2050
Holafrină 2678
Holamină 2046
Holarhetină 2680
Holarhidină 2037, 2048
Holarhimină 2050
Holeinină 2492
Holonamină 2672, 2680
α-Homochelidonină 2294
β-Homochelidonină, v. α-Alocriptopină
γ-Homochelidonină, v. β-Alocriptopină
Homochinină 2171, 2190
Homolicorină 2387, 2436
(−)-Homostachidrină 2063, 2065
Homotrilobină, v. Izotrilobină
Hordenină 2035, 2042, 2067
Hortiacină 2657, 2664

Scanned with OKEN Scanner

Hortiamină 2657, 2664
Humulonă **2736**
Hunemanină 2378

Iatrorizină 2308, 2330
Iateorizină, v. Iatrorizină
Ibochină, 2398, 2514
Ibogainā 2398, 2514, 2578
Ibogalină 2516
Ibogamină 2398, 2516
Iboluteină 2576, 2578
Iboxigainā 2516
Igeină, v. Harmină
Ignavină 2701, 2724
Imidazol 2618
Incanină 2585, 2594
Indicină 2594
Indol 2063
Indolizidină 2612, 2616
Indolizină 2612
Indolo-[2,3 a]-chinolizidină 2385
Indoxil 2406, 2578
Insecticide vegetale **2742**
Insulanolină 2222, 2266
Insularină 2222, 2266
Integerimină 2585, 2596
Inulină, v. Antranoil-licoctonină
Iodură de lunasină 2173
Irediamină A **2025**, 2030
Irediamină B **2025**, 2030
Irehamină 2037, 2050
Irehină 2054
Irelină, v. Concurchină
Izaconitină, v. Benzoilaconină
Izatidină, v. N-oxidul retrorsinei
δ-Izatopropil-cocaină, v. β-Truxilină
γ-Izatopropil-cocaină, v. α-Truxilină
Izoajmalină 2404, 2540
Izoamil-amină 2025, 2026, 2388
Izoamodendrină 2136
(+)-Izoamodendrină 2136
Izoatisină 2698
Izobebeerină, v. Izocondodendrină
Izobutil-amină 2025, 2026
Izobutil-amide nesaturate **2757**
N-Izobutil-deca-trans-4-dienamină 2072

Izocalicantină 2404, 2405, 2546
Izocanoclavină I 2446
Izochinolină 2214
Izococamină, v. β-Truxilină
Izococlaurină 2218, 2236
Izocondodendrină 2218, **2222**, 2262
Izoconesimină 2672, 2682
Izocoribulbină 2330
Izocoridină, v. Artabotrină
(−)-Izocoripalmină 2330
(+)-Izocoripalmină 2330
Izodomesticină 2280
Izoeburnamină 2395, 2486
Izoergină 2452
Izoevodiamină 2656
Izofebrifugină 2660
Izogermidină 2693
Izoheliotrină, v. Heliotrină
Izoleontină 2313, 2370
Izolobelanină, v. Norlobelanină
Izolobinanidină 2118
Izolobinină 2102, 2118
(+)-α-Izolupanină 2356
Izonicoteină, v. 3′.2-Dipiridil
Izoorensină 2133, 2138
Izopeletierină 2097
(−)-Izopeletierină 2108
(±)-Izopeletierină **2098**, 2108
Izopeniclavină 2448
Izopilocarpină **2619**, 2652
Izopilozină 2619, 2652
Izopiretrolonā **2757**
Izoporoidină 2154
Izopropil-amină 2026
Izopropil-vinil-putresceină 2028
Izorauhimbină 2468
Izoraunescină 2470
Izoreserpilină 2494
Izoreserpină 2470
Izoreserpinină 2494
(+)-Izoretronecanol 2579
(−)-Izoretronecanol 2584
Izorincofilină 2568
Izorotenonā 2745
Izosetoclavină 2450
Izosinomenină 2300, 2304
α-Izosparteină 2311

Scanned with OKEN Scanner

β-Izosparteină 2311
(−)-β-Izosparteină 2358
Izotazetină 2388
Izotebaină 2280
Izotefrosină **2748**
Izotetrandrină 2254
Izotrilobină 2222, 2266
Izovoacangină 2516
Izoyohimbină, v. Corinantidină

Jacobină 2585, 2596
Jacolină 2585, 2596
Jaconină 2584, 2585, 2598
Jamină 2313, 2372
Jasmolină II **2757**
Jesaconitină 2720
Juglonă **2736**
Julocrotină **2099**, 2114
Junceină 2585, 2598

Laburnină 2579, 2583, 2586
Lactona acidului angeloil-zigadenilic 2693
Lactona acidului zigadenilic 2686
Lambertină 2308, 2332
Lasiocarpină **2584**, 2588
Latex 2015, 2017
Latifolinină 2680
Laudanidină 2217, 2236
(−)-Laudanidină, v. Laudanină
Laudanină 2217, 2236
Laudanosină 2217, **2218**, 2238
Laurelină 2224, 2280
Laureliptină 2282
Laurepuchină 2224, 2280
Laurifolină 2282
Laurolitsină 2282
Laurotetanină 2282
(±)-Lelobanidină I 2120
(−)-Lelobanidină I 2118
(−)-Lelobanidină II 2120
Leontină 2313
Leptaflorină, v. (±)-Tetrahidroharmină
Leucină 2388, 2391
Leurocristină 2406, 2564
Licaconitină 2720
Licină, v. Betaină
Licoclavină 2348
Licoctonină 2718
Licodină 2175, 2212
Licodolină 2348
Liconotină 2350
Licopersicină 2734
Licopodină 2350
Licoramină 2670
Licoran 2613, 2614
Licorenină 2387, 2438, 2666
Licorină 2614, 2622, 2666, 2667
Limapodină 2397, 2504
Limaspermină 2506
Lindelofamină 2583, 2584, 2588
Lindelofidină, v. (+)-Izoretronecanol
Lindelofină 2584, 2590
Liriodenină 2284
Lisină 2025, 2097
Lobelanidină 2101, 2120
Lobelanină 2100, 2120
Lobelidină 2100
Lobelină 2100
(±)-Lobelină 2120
(−)-Lobelină 2120
Lobinanidină 2120
Lobinină 2102, 2122
Lochneram 2395, 2480
Lochneridină 2522
Lochnerină 2478
Lofocerină 2230
Lofoforină 2216, 2230
Lofolină 2350
β-Lofolină 2309, 2344
Longilobină 2584
α-Longilobină, v. Senecifilină
β-Longilobină, v. Retrorsină
Loturină, v. Harman
Lumicolchicină I, v. β-Lumicolchicină
Lumicolchicină II, v. γ-Lumicolchicină
β-Lumicolchicină 2069
γ-Lumicolchicină 2069, 2080
Lunacridină 2173, 2204
Lunacrină 2173, 2206
Lunamarină 2182
Lunarină 2069, 2082
Lunidină 2206
Lunidonină 2206

Scanned with OKEN Scanner

Lunină 2208
(+)-Lupanină 2311, 2358
(−)-Lupanină 2311, 2358
(±)-Lupanină 2358
Lupanolină 2311, 2358
Lupinidină, v. (−)-Sparteină
Lupinină 2304, 2305, 2312
Lupulonă **2738**
Luteanină 2274
Lutoide 2015

Macleină 2380
Macrotomină 2585, 2608
Maculină 2200
Maculosidină 2200
Macusină A 2480
Macusină B 2480
Macusină C 2482
Magnocurarină 2218, 2238
Magnoflorină 2224, 2284, 2730
Magnolamină 2220, 2248
Magnolină 2248
Maiumbină 2494
Malacol **2750**
Malufilamină 2682
Malufilină 2069, 2080
Mameină **2760**
Mantină 2391, 2464
Mapină, v. Bufotenină
Masonină 2438
Matrină 2087, 2312, **2313**, 2370
Mauiensină 2540
Mavacurină 2395, 2488
Medicosmină 2174, 2210
Melicopicină 2194
Melicopidină 2194
Melicopină 2194
Melinonină A 2397, 2496
Melinonină B 2430
Melinonină F 2418
Melinonină G, v. Flavopereirină
Menisarină 2222, 2268
Menisperină 2284
Mercurialină 2026
Mesembrenină 2382, 2414
Mesembrină 2382, 2414
Meteloidină **2147**, 2164
Metil-amină **2024**, 2025, 2026
Metil-amino-etanol 2038
N-Metil-anabasină 2136
O-Metil-anhalamină, v. Anhalinină
N-Metil-anatabină 2136
O-Metil-anhalamină 2228
O-Metil-(+)-anhalonidină 2232
O-Metil-anolobină, v. Xilopină
N-Metil-benzil-amină 2030
1-Metil-β-carbolină, v. Harman
1-Metil-carbostiril, v. N-Metil-α-chinolonă
2-Metil-chinolină 2168, 2178
N-Metil-α-chinolonă 2169, 2182
N-Metil-γ-chinolonă, v. Echinopsină
Metil-citisină 2352
(−)-N-Metil-coclaurină 2238
(+)-N-Metil-coniină 2108
(−)-N-Metil-coniină 2110
N-Metil-demecolcină 2060
N-Metil-dihidro-carbostiril, v. 1-Metil-1, 2, 3, 4-tetrahidrochinolonă-2
N-Metil-3, 4-dioxifenil-etil-amină, v. Epiniă
Metil-ecgonină 2146
D-(−)-N-Metilefedrină 2037, 2042
O-Metil-eterul-domesticinei 2284
(±)-8-Metil-10-etil-lobelionol 2122
N-Metil-β-fenil-etil-amină 2030
(+)-8-Metil-10-fenil-lobelidiol 2102, 2122
$N_b$-Metil-harman 2418
N-Metil-2-(β-hidroxipropil)-piperidină 2110
$N^3$-Metil-holarhimină 2052
$N^{20}$-Metil-holarhimină 2052
O-Metil-izochondodendrină 2262
N-Metil-izopeletierină 2098, 2110
N-Metil-laurotetanină 2286
Metil-licaconitină 2722
N-Metil-mezcalină 2037, 2042
N-Metil-morfinan 2226
N-Metil-piperidină 2104
N-Metil-pirolidină 2130
β-Metil-pirolină 2094
2-Metil-6-(2-propenil)-piperidină, v. Pinidină
N-Metil-pseudobrucină, v. Novacină
D-(−)-N-Metil-pseudoefedrină 2037, 2042
Metil-pseudolicorină, 2624
O-Metil-psichotrină 2305, 2306 2316
O-Metil-repandină 2254

Scanned with OKEN Scanner

O-Metil-sarpagină, v. C-Alcaloid T
O-Metil-talicberină 2254
$N_b$-Metil-tetrahidro-β-carbolină 2420
1-Metil-1,2 3, 4-tetrahidro-chinolonă-2 2168
N-Metil-tetrahidro-elipticină, v. Alcaloid B
$N_b$-Metil-tetrahidro-harman 2418
$N_b$-Metil-tetrahidro-harmol 2420
N-Metil-tetrahidro-olivacină, v. (±)-Gutambuină
Metil-tiocantinonă 2385, 2426
N-Metil-tiramină 2040
Metil-veratrol 2218
α-Metilen-butirolactonă **2738**
1-Metilen-pirolizidină 2583, 2586
Metosarea α-(−)-canadinei 2332
6-Metoxi-benzoxazolonă **2734**, 2760
Metoxi-cantinonă 2385, 2428
Metoxi-chelidonină 2294
6-Metoxi-Dictamnină 2202
5-Metoxi-N, N-dimetil-triptamină 2410
4-Metoxi-2-fenil-chinolină 2168, 2178
3′-Metoxi-limapodină 2506
3′-Metoxi-limaspermină 2506
1-Metoxi-metil-1, 2-dehidropirolizidină 2583, 2586
4-Metoxi-2-[3′,4′-metilen-dioxifenil]-chinolină 2168, 2178
5-Metoxi-N-metil-triptamină 2410
3-Metoxi-piridină 2103, 2128
Mezaconină 2699, 2700
Mezaconitină 2700, 2722
Mezcalină 2037, 2040, 2216
Mezo-yohimbină, v. Corinantidină
Minorină, v. Vincamină
Miosmină 2131, 2132, 2134
Miristicină 2760
Mitoridină 2540
Mitrafilină 2407
(+)-Mitrafilină 2572
(−)-Mitrafilină 2572
Mitraginină 2395, 2490
Mitraginol 2568
Mitrinermină, v. Rincofilină
O-Monoacetil-zongorină 2699, 2710
Monocrotalină 2585, 2598
Monolupină 2354
Monospensulanină 2360
Montanină 2391, 2464
Morfină 2085, 2086, 2226, 2300, 2304
Moringină 2028
Multiflorină 2360
Munduseronă **2750**
Muscarină 2037, 2056
Muscaridină 2038
Nandinină 2332
Nantenină, v. O-Metilesterul domesticinei
Napelină 2699, 2710
Napelonină, v. Zongorină
Narceină 2044
Narcipoetină, v. Homolicorină
Narcisamină 2670
Narcisidină 2624
Narcisină, v. Licorină
Narcotină 2219
(−)-Narcotină 2246
(±)-Narcotină, v. Gnoscopină
Narcotolină 2246
Nartazină 2614, 2624
Narvedină 2670
Natalensină, v. Hemantamină
Necină 2583
Necine 2578
Necrosamină 2028
Neogermbudină 2693
Neogermidină, v. Izogermidină
Neogermitrină 2693
Neoherculină **2758**
Neolină 2718
Neopelină 2722
Neopină 2300, 2304
Neoprotocuridină 2222, 2262
Neoprotoveratrină, v. Protoveratrină B
Neosabadină 2673, 2686
Neotenonă **2750**
Neprotină, v. Iatrorizină
Nerbovdină 2648
Nerinină 2438
Neronină 2440
Neruscină 2440
Nicotelină 2133, 2136
Nicotină 2085, 2086, 2088, 2130, 2727, 2728, 2760

(−)-Nicotină 2134
Nicotirină 2134
Nigerină 2408
Nitidină 2296
1-(2'-Nitro)-benzil-chinolină 2223
Nitro-derivaţi **2729**
1-Nitro-2-fenil-etan **2729**
2-Nitro-indandionă-(1,3) 2034
Nitrozamină 2024
Nitrozo-derivaţi **2729**
Nivalină 2440
Nobilină 2058
2-(Nonen-1)-4-hidroxi-chinolină 2178
2-Nonil-4-hidroxi-chinolină 2180
Nootcatină 2760
Noradrenalină 2040
Noralosedamină, v. (+)-8-Fenil-norlobelol
Norarecaidină, v. Guvacină
Norarecolină, v. Guvacolină
Norbuxamină **2025**, 2032
(−)-Norchelidonină 2225, 2296
Norcicleanină 2222, 2264
(−)-Norcoralidină, v. Xilopinină
Norcotolină 2220
Nordihidro-toxiferină 2536
Nordină 2660
D-(−)-Norefedrină 2037, 2040
Norhiosciamină 2154
Norhioscină, v. Norscopolamină
Norizocoridină 2286
Norlatifolină 2682
(+)-Norlelobanidină 2102, 2122
Norlobelanidină 2101, 2122
Norlobelanină 2101, 2124
Normenisarină 2222, 2268
Nornicotină 2130, 2132, 2134
Norpluviină 2624
L-(+)-Norpseudoefedrină 2037, 2040
Norscopolamină 2146, **2147**, 2160
Nortropină 2142
Novacină 2530
Novaină, v. Carnitină
Nuciferină 2286
Nudiflorină 2128
Nufaramină 2697, 2704
Nufaran 2697
Nufaridină 2697, 2704
Obamegină 2254
α-Obscurină 2175, 2212
β-Obscurină 2175, 2212
Obscurinervină 2405, 2562
Octalupină 2356
Odulină 2440
Ofiocarpină 2334
Olivacină 2384, 2426
Onetină 2610
Opianină 2246
Orensină 2138
Oripavină 2302
Ormojanină 2313, 2372
Ormosanină 2313, 2372
Ornitină 2025
Oroboidină 2311, 2368
Otonecină 2585
Otosenină 2610
Oxiacantină 2218, 2221, 2254
Oxiafilină 2360
Oxiavicină 2225
Oxiberberină, v. Berlambină
Oxichelidonină 2296
Oxidihidro-crinină 2618
Oxidimorfină, v. Pseudomorfină
N-Oxidul bufoteninei 2381, 2408
N-Oxidul echiuminei 2600
N-Oxidul (+)-epilupininei 2314
N-Oxidul europinei 2588
N-Oxidul fisostigminei, v. Geneserină
N-Oxidul heleurinei 2608
N-Oxidul heliotrinei 2588
N-Oxidul incaninei 2600
N-Oxidul indicinei 2600
N-Oxidul lasiocarpinei 2588
N-Oxidul epilupininei 2305
N-Oxidul matrinei 2313, 2370
N-Oxidul monocrotalinei 2600
N-Oxidul platifilinei 2583, 2590
N-Oxidul retrorsinei 2600
N-Oxidul rosmarininei 2606
N-Oxidul senecifilinei 2583, 2600
N-Oxidul senecioninei 2600
N-Oxidul spectabilinei 2600
N-Oxidul supininei 2608
N-Oxidul trihodesminei 2600

Scanned with OKEN Scanner

Oximatrină, v. N-Oxidul matrinei
Oxindol 2406
Oxinicotină 2131
Oxinitidină 2296
Oxisanguinarină 2296
Oxisparteină 2311
(+)-Oxisparteină 2360
17-Oxisparteină, v. 17-Oxosparteină
3-Oxistachidrină, v. Hidroxistachidrină
Oxitiramină 2040
Oxo-afilidină 2362
Oxo-crinină 2618
(+)-Oxo-lupanină 2362
17-Oxosparteină 2311, 2360

Pachicarpină 2311, 2362
Pachirhizină **2752**
Pachirhizonă **2752**
Palmatină 2334
Palmitamină 2072
Palosină 2508
Palustrină 2082
Panarină 2740
Pancratină, v. Hemantidină
Pandamină 2069, 2082
Papaveraldină, v. Xantalină
Papaverină 2086, 2217, 2218, 2238
Paramorfină, v. Tebaină
Paravalaridină 2052
Paravalarină 2052
Parcamină 2626
Pectenină, v. Carneginâ
(±)-Peganină 2662
(−)-Peganină 2662
Peletierină, v. (−)-Izopeletierină
Pelitorină **2758**
Pelotină 2232
Peniclavină 2450
Pentametilen-diamină 2028, 2388
Perachină 2540
Pergut 2022
Perlolidină 2175, 2214
Perlolină 2175, 2214
α-Picolină 2103, 2128
Picraconitină, v. Benzoilaconină
Picrafilină 2383, 2422
Pilocarpidină 2619, 2652
Pilocarpină 2619, 2652
Piloceredină 2217, 2232
Pilocereină **2216**, 2232
Pilozină 2619, 2652
α-Pinen 2735
Pinidină 2100, 2124
Pinosilvină 2735, **2738**
(+)-α-Pipecolină **2096**, 2110
Piperetină 2104
Piperidină 2095, 2104, 2304, 2612, 2697
Piperină 2095, 2106, 2760
Piretrină I 2742, **2743**
Piretrină II 2742, **2743**
Piretrine 2742, 2756, 2760
Piretrolonă 2743, 2756, 2757
Piridină 2103, 2128, 2141
Piridino-[4, 3-b]-carbazol 2384
Pirifolidină 2508
3-Piril-piridină 2130
(−)-Pirocină 2756
Piroclavină 2450
Pirolidină 2092, 2095, 2130, 2612
Pirolizidină 2578
Pisatină **2738**
Platidesmină 2208
Platifilină 2583, 2584, 2592
Platinecină 2579, 2583
Pleiocarpină 2550
Pleiocarpinilam 2552
Pleiocarpinină 2552
Plumbagină 2732, **2738**
Pluviină 2626
Poliform 2022
Poliizopreni 2015, 2016
Polipreni 2015
Politerpeni 2015
Porfiroxină **2224**, 2286
Poroidină 2156
Povelamină 2648
Povelan 2618
Povelină 2618, 2648
Pratol 2735
Pristimerină 2740
Profluorocurină, v. Alcaloid Y
L-Prolină 2391
(+)-Pronuciferină 2272
n-Propil-amină 2026

4-Propil-catinonă 2395
2-n-Propil-3,4,5,6-tetrahidropiridină, v. γ-Coniceină
Propionil-colină 2038
Protoanemonină **2738**, 2740
Protoberberină 2306, 2308
Protocevină, v. Veracevină
Protocuridină 2222, 2264
Protoemetină 2306, 2316
Protopină **2374**, 2380
Protoveratridină 2693
Protoveratrină A 2694
Protoveratrină B 2694
Protoverină 2673, 2688
Pseudobrucină 2530
Pseudocarpaină 2102, 2126
Pseudocinconină, v. Hidrocinconină
Pseudoconhidrină 2110
D-(−)-Pseudoefedrină 2036
L-(+)-Pseudoefedrină 2035, 2036, 2037, 2042
Pseudoepistefanină, v. Hipoepistefanină
(−)-Pseudoheliotridan 2578
(+)-Pseudoheliotridan 2579
Pseudohiosciamină, v. Norhiosciamină
Pseudolicorină 2626
Pseudomorfină 2302, 2304
Pseudopeletierină **2147**, 2166
Pseudoreserpină 2470
Pseudostrichnină 2532
Pseudotropină 2142, 2143, 2148
Pseudoyohimbină 2472
Psichotrină 2305, 2306, 2318
Psilocibină 2381, 2410
Psilocină 2381, 2410
Pterigospermină **2738**
Pucateină 2224, 2288
Pulbere insecticidă persiană 2742
Purosclerotină, v. Ergotinină
Purpelină 2542
Putresceină 2025, 2028, 2034

Quercetină 2734, **2738**

Raubasinină, v. Reserpinină
Raugustină 2472
Rauhimbină, v. Corinantină
Raujemidină 2472
Raunescină 2472
Raunormină, v. Deserpidină
Raupină 2482
Rauvolscină, v. Corinantidină
Rauvomitină 2404, 2542
Rauvoxină 2572
Rauvoxinină 2574
Recanescină, v. Deserpidină
Reină **2738**
(−)-Remerină 2288
(+)-Remerină 2288
Renardină 2612
Renoxidină 2394, 2474
Repandină 2221, 2256
Repandinină 2256
Rescinamină 2474
Reserpilină 2496
Reserpină **2393**, 2394, 2474
Reserpinină 2496
Reserpinina lui Haack, v. Rescinamină
Reserpoxidină, v. Renoxidină
Retamină 2362
Reticulină 2218, 2240
Retrine 2742
Retronecanol 2583
Retronecină 2579, 2582, 2583
Retrorsină 2584, 2585, 2600
Retsină 2657, 2664
Retusamină 2612
Ricinină 2089, 2128
Rideliină 2584, 2585, 2602
Rincofilină 2406, 2570
Roilină, v. Licoctonină
Rombifolină 2352
Rombinină 2354
Rosmarinecină 2579
Rosmarinină 2585, 2606
Rotenoide 2745, 2757
Rotenonă 2745, **2752**
Rotundifolină 2570
Rubradinină, v. (−)-Mitrafilină
Rutecarpină 2656, 2664

Sabadină 2693
Salicifolină 2044

(−)-Salsolidină 2216, 2234
(±)-Salsolidină 2234
(+)-Salsolină 2216, 2232
(±)-Salsolină 2232
Sandvicină 2542
Sanguinarină 2085, **2225**, 2298
Sanshoamidă **2758**
Sanshool I și II **2758**
Santiaguină 2133, 2138, 2140
Sare de O-metil-balfurodiniu 2174, 2208
Sarpagină 2394, 2395, 2482
Scabrină **2758**
Sceleratină 2585, 2602
Schimianină 2202
Schitantină 2696, 2702
Schizozigină 2486
Sclerocristalină, v. Ergotinină
Scopină 2142, 2146, 2148
Scopolamină 2146
(−)-Scopolamină 2160
Scopolină 2146
Sculerină 2308, 2334
Secalină, v. Ergotinină
Securinină 2614, 2615, 2628
(−)-Sedamină 2110
(±)-Sedamină 2110
Sedinină 2100, 2124
(+)-Sedridină 2112
Selaginā 2175, 2214
Sempervirină **2394**, 2474
Senecifilină 2583, 2584, 2585, 2602
Senecionină 2578, 2585, 2604
Sepeerină 2256
Seredamină 2542
Seredină 2476
Serpentină 2396, 2498
Serpentinină 2498
Serpinină 2404, 2544
Sesamină 2760
Setoclavină 2452
Sferocarpină, v. Izoamodendrină
Sferofizină 2072
Simpectotionină, v. Ergotioneină
Sinactină 2309, 2334, 2336
Sinapină 2046
Sinomenină 2302, 2304
Sitsirichină 2432
Soazină 2210
Sofocarpidină, v. Matrină
Soforanol 2313, 2370
Soforină 2309, 2310
Solandrină 2154
Sol-cauciuc 2017, 2018
Sparteină 2085, 2086, 2088, 2311, 2364
(+)-Sparteină, v. Pachicarpină
(−)-Sparteină 2310, 2364
Speciofolină 2570
Spectabilină 2585, 2604
Spegazinidină 2508
Spegazinină 2510
Spermină 2028
Spermostrichnină 2524
Spilantol **2758**
Squalidină, v. Integerimină
Stachidrină 2063, 2066
Stefanină 2288
Steponină 2336
Stiloforină, v. (+)-Chelidonină
(−)-Stilopină 2336
(+)-Stilopină 2336
(±)-Stilopină 2336
Strepsilină 2740
Strichnină 2086, 2305, 2400, **2401**, 2402, 2532, 2615, 2728
Strichnospermină 2399, 2404, 2524
Strigosină 2608
Suaveolină 2288
Subafilină 2068, 2076
Substanță I, v. β-Lumicolchicină
Substanță B, v. N-Formil-desacetil-colchicină
Substanță C, v. 2-Desmetil-colchicină
Substanță D 2080
Substanță E, v. 3-Desmetil-colchicină
Substanță F, v. Demecolcină
Substanță S, v. 3-Desmetil-demecolcină
Substanță U, v. 2-Demetil-desacetil-colchicină
Substanță Y 2080
Substanțe antibiotice **2732**
Sulfoxid de S-metil-cisteină 2733
Sumatrol **2754**
Supinidină 2579
Supinină 2585, 2608

Tabernantină 2518
Tabernemontanină 2391, 2462

Tabersonină 2397, 2510
Tacatonină 2218, 2240
Talicarpină 2224, 2292
Talicberină 2256
Talicmidină 2224, 2290
Talicmină 2224, 2290
(+)-Talictricavină 2336
Talictrifolină 2338
Talmină 2174, 2212
Tazetină 2388, 2444, 2666
Teanină 2072
Tebaină 2302, 2304
Tecomanină 2702
Tecostanină 2702
Tefrosină **2754**
Tegofan 2022
Telepatină, v. Harmină
Teloidină 2142, 2147
Tembetarină 2240
Tenuipină 2221, 2256
(−)-Termopsină 2364
(+)-Termopsină 2364
(−)-Tetandrină, v. Feantină
Tetrabirină, 2392
Tetrafilină 2498
Tetrahidro-alicină **2733**
Tetrahidro-alstonină 2397, 2500
Tetrahidro-anabasină 2133
Tetrahidro-chinolină 2305
Tetrahidro-desmetilcorinanteină 2432
Tetrahidro-harman 2383
(±)-Tetrahidro-harman, v. Eleagnină
(+)-Tetrahidro-harmină 2420
(±)-Tetrahidro-harmină 2420
Tetrahidro-harmol 2420
Tetrahidro-homolicorină 2387
Tetrahidro-izochinolină 2216
Tetrahidro-licorină 2387
Tetrahidro-palmatină 2308
(−)-Tetrahidro-palmatină 2338
Tetrahidro-papaverină 2307
Tetrahidro-protoberberină 2306, 2308
Tetrahidro-rideliină 2583
Tetrahidro-rotenonă **2745**
Tetralupină 2305
Tetrametilen-diamină 2025, 2028, 2388
Tetrametil-holarhimină 2056
Tetrametil-putresceină 2028
Tetramină 2025, 2028
Tetrandrină 2258
Tetrafilicină, v. Serpinină
Tezină 2584, 2590
Tezinină 2584, 2590
Tiazină, v. Ergotioneină
Tigloidină 2147, 2162
Tigloil-(−)-dihidroxi-tropan 2164
Tigloil-meteloidină 2147, 2166
(+)-13-Tigloil-oxilupanină 2368
Tigloil-tropeină 2156
Tiliacorină 2222, 2270
Tilocrebrină 2615, 2630
Tiloforină 2615, 2632
Tiloforinină 2615, 2632
Tiobinufaridină 2704
Tiramină 2035, 2038, 2388
Tirosină 2035, 2388
Todalină, v. Cheleritină
Tomatidină 2734, 2760
Tomentosină, v. Otosenină
Tornesit 2022
Toxicarol **2754**
Toxiferină I, v. C-Toxiferină I
C-Toxiferină I 2402
Trachelantamidină 2579
Trachelantamină 2585, 2610
Trichocereină 2037, 2044
Trigonelină 2063, 2066, 2067
Trihodesmină 2585, 2604
Trilobamină, v. Dafnolină
Trilobină 2222, 2268
Trimetil-amină 2025, 2028, 2062
Trimetil-concurchină 2672, 2682
1,2,6-Trimetil-piperidină 2100, 2124
1, 2, 3-Trimetoxi-10-metil-acridonă 2194
Triptamină 2088, 2383, 2386, 2412
Triptofan 2380, 2388, 2390
Tritopină, v. Laudanidină
Tropacocaină **2147**, 2162
Tropan 2140, 2380
Tropanonă 2143
Tropină 2142, 2148
Tropinonă 2147
Tropolonă 2069
α-Truxilină 2146, 2160
β-Truxilină 2146, 2160

Scanned with OKEN Scanner

Tubanol 2745
Tubifolidină 2522
Tubifolină 2522
(—)-Tubocurarină 2222, 2264
(+)-Tubocurarină 2222, 2264, 2403
Tuboflavină 2428
Tubotoxină 2745, 2752
Tuboxenină 2405, 2552
Tuduranină 2290
Tujaplicină β și γ 2735, 2760
Turicină 2063, 2066

Uleină 2386, 2432
Ulexină, v. Citisină
Umbelatină 2308
Uncarină A 2407, 2574
Uncarină B 2407, 2574
Undulatină 2650
Urceolină 2442
Uree 2023
Urminină 2442
Usaromoensină 2585, 2606

Valeroidină 2147, 2164
Valesamină 2391, 2462
Valesină 2510
Valtropină 2156
Vaniloil-veracevină 2695
Vaniloil-zigadenină 2695
(—)-Vascină, v. (—)-Peganină
Vasicinonă 2662
Veatchină 2697, 2708
Velosimină 2482
Velosiminol 2484
Veracevină 2673, 2688
Veralcamină 2684
Veratetrină, v. Protoveratrină B
Veratridină 2695
Veratrină, v. Cevadină și Colchicină
Veratrină amorfă, v. Veratridină
Veratrină cristalizată, v. Cevadină
Veratrină pură, v. Cevadină
Veratroil-zigadenină 2695
Vincadiformină 2397, 2510
Vincaină, v. Ajmalicină
Vincaleucoblastină 2564
Vincamajină 2544
Vincamedină 2544
Vincamină 2486
Vincaminină 2488
Vincanorină 2486
Vincareină 2488
Vinceină, v. Ajmalicină
Vincinină 2488
Vindolină 2512
Vindorosină 2512
Virgilină 2364
Viridiflorină 2585, 2610
Viroalsecurinină 2630
Virosecurinină 2615, 2630
Vitamina B, v. Carnitină
Vitatină 2650
Voacamină 2566
Voacangarină 2398, 2518
Voacangină 2398, 2518
Voacorină 2405, 2566
Voacristină 2518
Vobasină 2391, 2464
Vomalidină 2544
Vomicină 2402, 2532
Vomilenină 2546
Vorenină 2309, 2338
Vulcanizare 2019

Xantalină 2218, 2240
Xantevodină 2196
Xantoxolină 2196
Xilopină 2224, 2290
Xilopinină 2307, 2309, 2340

Yobirină 2392
Yohimban 2391, 2392
Yohimben, v. Pseudoyohimbină
Yohimbină 2088, 2305, 2391, 2392, 2393, 2490
α-Yohimbină, v. Corinantidină
β-Yohimbină 2476
δ-Yohimbină, v. Ajmalicină

Zeorină 2740
Zigacină 2695
Zigadenină 2673, 2690
Zongorină 2699, 2712

Scanned with OKEN Scanner

Redactor responsabil : ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor : VICTORIA TRICULESCU

---

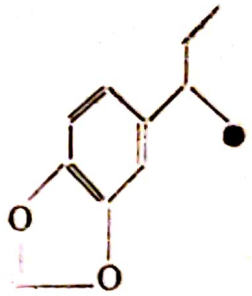
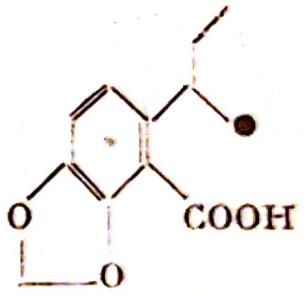
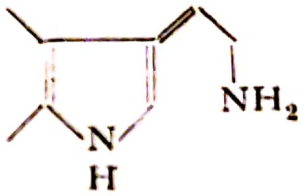
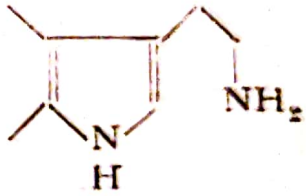
*Dat la cules 17.12.1964. Bun de tipar 19.02.1966. Apărut 1966. Tiraj 2850. Hîrtie tip I.A de 75 g/m². 700×1000. Coli editoriale 40,58. Coli de tipar 48,50. C.Z. pentru bibliotecile mari 581.19. C.Z. pentru bibliotecile mici 577.1:58*

---

Întreprinderea Poligrafică „Informația", str. Brezoianu nr. 23-25 București, comanda 5164.

Scanned with OKEN Scanner

# E R A T Ă

| Pag. | rîndul sau formula: | în loc de: | se va citi: |
|---|---|---|---|
| 2219 | formula bicucinei |  |  |
| 2383 | formula din stînga sus |  |  |
| 2581 | rîndul 5 | acid izosenicifelic | acid izosenecifilic |
| 2583 | rîndul 3 de jos | echinantina | echinatina |
| 2764 | rîndul 25 | acid izosenicifelic | acid izosenecifilic |

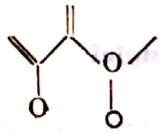
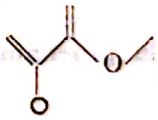
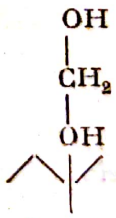
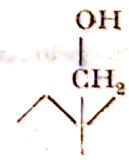
Tratat de biochimie vegetală. Partea I. Fitochimie, vol. III

C. 88

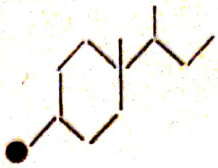
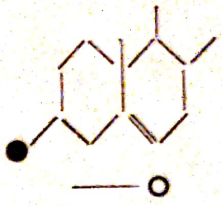
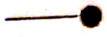
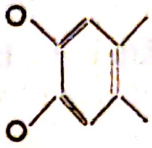
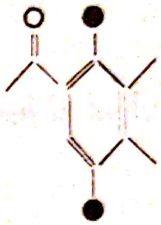
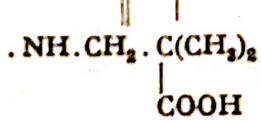
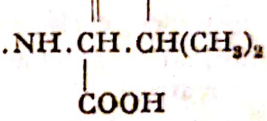
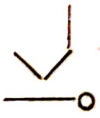
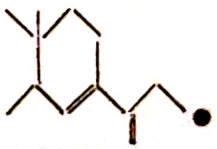
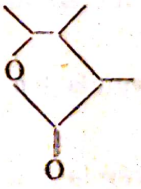
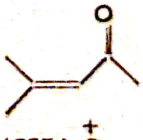
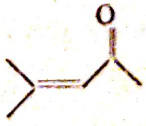
Scanned with OKEN Scanner

# RECTIFICARE

La volumul al II-lea al **Tratatului de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie,** se aduc următoarele rectificări:

| Pag. | rîndul sau formula: | în loc de: | se va citi: |
|---|---|---|---|
| 788 | formula acetobromglucozei și a glicozidului | $H_2COH$ | $H_2COAc$ |
| 792 | aliniatul 2, rîndul 3 | cumbial | cambial |
| 795 | aliniatul 2, coloana 2 | *Umilicaria* | *Umbilicaria* |
| 796 | rubrica 3 | $R = pHO.C_6H_4-$ $-CH=CO-$ | $R = pHO:C_6H_5CH=$ $=CH.CO-$ |
| 833 | aliniatul 2, coloana 2 | *armonica* | *armoracia* |
| 875 | formula cianinei | | |
| 906 | formulele chrisoeriolului și diosmetinei | | |
| 908 | formulele 5,6-dimetoxi-flavonei și gamatinei | | |
| 921 | aliniatul 2, coloana 2 | *Casumiroa* | *Casimiroa* |
| 932 | formula atanasinei | | |
| 934 | formula calicopterinei | | |
| 961 | aliniatul 3, coloana 2 | *lupus* | *lupulus* |
| 966 | formula ramnazinei, la $C_7$ | | |
| 992 | formulele mateucinolului și metoxibutinei | | |
| 1 008 | formula leptosidinei |  |  |
| 1 010 | formula rengasinei | | |
| 1 054 | formula ericordigeninei |  |  |
| 1 087 | formula tetrahidrosapogeninei | | |

Scanned with OKEN Scanner

| Pag. | rîndul sau formula: | în loc de: | se va citi: |
|---|---|---|---|
| 1160 | formula $\Delta^{5[6]}$-pregnen-3 β-ol-20-onei |  |  |
| 1200 | formula acidului boninic, la primul nucleu |  |  |
| 1213 | formula acidului variolaric | | |
| 1240 | formula cordeauxiachinonei |  |  |
| 1248 | formula purpurogenonei | | |
| | formula protoactinorhodinei | —C=C— (3) (4) de la inelele chinonice | —$CH_2$—$CH_2$— |
| 1258 | formula crisarobinei | | |
| 1268 | formula rabarberonei | | |
| 1291 | formulă |  |  |
| 1318 | formula 5 de sus |  | |
| 1510 | formula(—)-pinocarveolului |  |  |
| 1566 | formula sesquibenihiolului |  | |
| 1616 | formula prochamazulenogenului | |  |
| 1818 | formula angeliconei |  |  |
| 1946 | formula dimetil-β-propiotetinei | $(CH_3)_2\overset{+}{S}.$ $\uparrow Cl^-$ | $(CH_3)_2\overset{+}{S}.CH_2.CH_2.COOH$ $\uparrow Cl^-$ |

Lei 35

Scanned with OKEN Scanner